Е. Ю. ОРЛОВА

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ БРИЗАНТНЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

ИЗДАНИЕ ВТОРОЕ,
ПЕРЕРАБОТАННОЕ И ДОПОЛНЕННОЕ

Допущено Министерством высшего и среднего специального образования СССР в качестве учебного пособия для студентов химико-технологических специальностей вузов

ЛЕНИНГРАД
ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»
Ленинградское отделение • 1973

УДК 541.427.6 + 662.23 (075.8)
О-66

Орлова Е. Ю.

О-66 Химия и технология бризантных взрывчатых веществ. Л., «Химия», 1973.

688 стр., 149 рис., 56 табл., список литературы 2308 ссылок.

В книге описаны свойства и способы получения бризантных взрывчатых веществ. Подробно освещены вопросы химии и технологии нитросоединений, нитраминов и эфиров азотной кислоты. Теория процесса нитрования излагается с точки зрения современных электронных представлений. Рассматриваются технологические процессы и их аппаратурное оформление, контроль процесса нитрования, кислотное хозяйство заводов взрывчатых веществ. Дана классификация взрывчатых веществ и характеристика сырья для их промышленного получения.

Книга предназначена в качестве учебного пособия для студентов химико-технологических вузов, она может быть использована как справочное руководство инженерно-техническими и научными работниками промышленности взрывчатых веществ и ряда других отраслей химической промышленности.

О $\frac{0253-041}{050(01)-73}$ 43—73

© Издательство «Химия», 1973.

Рецензенты:

Докт. хим. наук проф. *А. Д. Николаева*, Докт. техн. наук *К. Г. Костырев*

Научные редакторы:

Докт. техн. наук *Я. И. Лейтман*,
канд. техн. наук *А. А. Яковлев*, канд. техн. наук *А. Н. Державец*

Редакторы *Л. Б. Мясникова*, *А. Е. Пинчук*, *В. И. Позина*
Технический редактор *Е. М. Соболева*
Корректоры *Л. С. Александрова*, *Г. П. Батракова*
Обложка художника *Л. Я. Яценко*

М 09348. Сдано 5/III 1973 г. Подп. к печ. 26/VII 1973 г.
Формат бумаги 60 × 90 1/16. Бумага типогр. № 2. Усл. печ. л. 43.
Уч.-изд. л. 52,09. Тираж 6000. Заказ 543. Изд. № 92. Цена 2 р. 06 к.

Издательство „Химия". Ленинградское отделение. 191186, Ленинград. Д-186. Невский проспект 28

Ордена Трудового Красного Знамени Ленинградская типография № 2 имени Евгении Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли г. Ленинград. Л-52, Измайловский проспект, 29

ПРЕДИСЛОВИЕ

Интерес к развитию промышленности взрывчатых веществ лихорадочно повышается в преддверии и во время войн В мирное время он несколько снижается. Каждый такой прилив и отлив приносит с собой большие изменения в производстве и применении взрывчатых веществ Благодаря тому что и во время спада конъюнктуры все-таки остаются заводы, изготовляющие взрывчатые вещества (для мирных целей, а также для мобилизационных запасов), продолжаются научные исследования, направленные преимущественно на создание наиболее экономически эффективных процессов, а также на расширение ассортимента взрывчатых веществ Поэтому новый подъем застает промышленность взрывчатых веществ укрепившейся качественно

Вторая мировая война дала толчок развитию промышленности взрывчатых веществ, превратившейся в одну из наиболее важных отраслей химической промышленности

Рост производства взрывчатых веществ был бы немыслим без соответствующего быстрого развития их химии и технологии, без создания теоретических основ процессов синтеза этих веществ и в первую очередь процесса нитрования.

В послевоенные годы периодическая печать широко освещает вопросы химии, а отчасти и технологии взрывчатых веществ Так, использование новых методов синтеза и инструментального анализа для исследования природы нитрующих агентов позволило создать универсальную теорию нитрования, являющуюся базой для разработки рациональных технологических процессов производства взрывчатых веществ В связи с общим развитием науки и техники, особенно в области автоматизации производств, возросло значение непрерывных процессов, что нашло свое отражение в усилении внимания исследователей к вопросам кинетики и механизма реакций

В отечественной литературе взрывчатым веществам посвящено две монографии А Г Горст «Химия и технология нитросоединений» (1940 г) и Е Ю Орлова «Химия и технология бризантных взрывчатых веществ» (1960 г). В последующие годы опубликовано значительное число работ по различным аспектам химии, а отчасти и технологии взрывчатых веществ

В настоящей книге систематизирован материал о свойствах и способах получения взрывчатых веществ, рассмотрены теоретические основы технологических процессов и отражено, по литературным данным, состояние производства главных взрывчатых веществ за рубежом

Технология производства взрывчатых веществ написана по литературным источникам, опубликованным вскоре после окончания второй мировой войны, и показывает состояние производства в этот период. В настоящее время, разумеется, облик заводов, производящих взрывчатые вещества, а также технология их изготовления изменились В силу специфики подобного рода материалы не публикуются. Можно лишь определить, по общему направлению развития технологии производств основного органического синтеза, тенденцию в развитии технологии взрывчатых веществ

Патентная литература и отдельные публикации позволяют сделать в этом направлении определенные предположения Несомненно, что размеры производства отдельных взрывчатых веществ весьма значительны Сделано многое в направлении автоматизации процессов и осуществления их в аппаратах непрерывного действия.

В книге излагаются основы технологии производства отдельных взрывчатых веществ, которые выпускаются промышленностью в больших количествах или могут в ближайшее время найти достаточно широкое применение Книга не претендует на исчерпывающее изложение источников по всем веществам, так как этот материал слишком обширен

В книге выделены общие вопросы химии и технологии взрывчатых веществ строение соединений, механизм основных реакций, факторы, определяющие технологическое оформление процессов, требования к конструкции аппаратов и т д Однако обобщить все реакции и процессы получения бризантных взрывчатых веществ пока что не представляется возможным Поэтому помимо общих разделов приведен фактический материал по химии и технологии основных взрывчатых веществ, изложение которого тесно увязывается с теоретическими представлениями

Излагаемый материал сгруппирован по разделам, относящимся к отдельным классам взрывчатых веществ нитросоединения, нитрамины, нитроэфиры.

В первых главах каждой части освещаются общие свойства взрывчатых веществ данного класса и теоретические основы процесса их получения Далее дается описание важнейших представителей этого класса В первой части книги, кроме указанного, изложены теоретические основы синтеза взрывчатых веществ в свете современных представлений о строении и реакционной способности органических веществ Описана кинетика процесса нитрования в гомогенных и гетерогенных условиях как основа для расчета непрерывных процессов производства, а также технологическое оформление процесса нитрования и кислотное хозяйство заводов взрывчатых веществ

Закономерности процесса нитрования толуола и других ароматических соединений, расчет количества кислот, необходимых для нитрования, примеры, поясняющие принципы расчета основных технологических параметров изложены на основе работ автора

Некоторые разделы книги набраны петитом, это в основном дополнительный материал для углубленного изучения отдельных вопросов.

Хочу поблагодарить моих сотрудников Н. А Орлову, В Ф. Жилина, Г. М. Шутова и В. Л. Збарского за помощь в подборе материалов и подготовке рукописи Особую признательность выражаю докт хим наук Л Д. Николаевой, докт. техн наук К. Г. Костыреву, докт. техн наук Я И. Лейтману, канд техн наук Л. Л Яковлеву, канд техн наук Л Н. Державцу и докт. хим. наук Г Л Голоду за просмотр рукописи и ценные советы.

Все замечания и пожелания читателей будут приняты с благодарностью.

Е Орлова

ВВЕДЕНИЕ

Взрывчатыми веществами (ВВ) называются системы, способные под влиянием внешнего воздействия к чрезвычайно быстрому химическому превращению, сопровождающемуся выделением большого количества тепла и высоконагретых газов, которые способны совершать работу перемещения или разрушения. В отличие от сгорания обычных топлив, реакция взрыва ВВ может протекать без участия кислорода воздуха.

Взрывчатые вещества являются концентрированными источниками энергии и поэтому широко применяются в различных отраслях техники. Старейшей областью применения их является горная промышленность. В настоящее время ВВ используются в строительной, торфяной и других отраслях промышленности, а также в сельском хозяйстве.

В Советском Союзе ведутся обширные исследования по использованию взрыва как мирной созидательной силы. Изучаются законы взрывчатого разложения с целью использования взрывной волны для совершения определенной работы. Уже применяются методы рубки, штамповки, сварки металлов взрывом. Исследуются законы направленного взрыва. Академиком Лаврентьевым сформулированы математические принципы, основываясь на которых можно метать взрывом (как снаряд) глыбу грунта любой величины, что позволяет строить взрывом каналы и насыпи по заданному профилю.

Взрывчатые вещества широко применяются в военном деле, и поэтому особого развития эта отрасль промышленности достигла в последнюю мировую войну.

В настоящее время промышленность взрывчатых веществ представляет собой высокоразвитую область техники, имеющую огромное значение для обороны страны и в общей системе народного хозяйства.

Атомная энергия не сможет полностью заменить ВВ в военном и особенно в мирном применении их в качестве источника энергии. Использование атомных зарядов при добыче полезных ископаемых, а также в строительстве и сельском хозяйстве встречает огромные, часто непреодолимые препятствия со стороны безопасности проведения этих работ, не говоря уже об экономической целесообразности. Энергия взрыва ВВ ничтожно дешева по сравнению с атомной энергией.

Значение ВВ во время войны также сохранится, пока существуют войны Помимо обычного применения ВВ в таких боеприпасах, как артиллерийские снаряды, бомбы, торпеды и мины, они также нужны для твердого ракетного топлива, для возбуждения взрыва атомных бомб, для оборонительных заграждений территории, для антиракет и др

Технология взрывчатых веществ изучает методы и процессы производства этих веществ. Под технологическим процессом производства индивидуального ВВ подразумевается заводское оформление химических и физических процессов превращения исходных материалов в готовое ВВ.

Многие ВВ можно получить из различных исходных материалов несколькими методами. При выборе наиболее рационального из них для заводского оформления необходимо знать все возможные варианты синтеза, а также механизм и кинетику происходящих при этом химических превращений Сравнение этих вариантов по всем показателям позволяет сделать правильный выбор технологического процесса для завода

Технологическое оформление процессов получения ВВ базируется на свойствах исходных, промежуточных и конечных продуктов и определяется характером протекающих реакций (тепловой эффект, газовыделение и т. п.). Например, большое значение имеет скорость протекающей реакции. Технологические процессы строят так, чтобы можно было воздействовать на скорость изменения ее в ту или иную сторону, придавая ей такую величину, которая позволяет управлять процессом. Если нужно снизить скорость, то процесс ведут при низкой температуре, и, наоборот, для повышения скорости проводят процесс при высокой температуре

Одной из особенностей промышленных предприятий, производящих ВВ, по сравнению с предприятиями других отраслей, является реальная возможность вспышки или взрыва Вследствие этого приходится постоянно с неослабным вниманием следить за всеми операциями, связанными со взрывчатым материалом, и первоочередной задачей является обеспечение безопасности труда.

Факторы, обусловливающие технологическое оформление процесса производства ВВ, разнообразны Учет их влияния обычно сводится к построению наименее опасного и вместе с тем наиболее экономически целесообразного процесса (стоимость сырья, выход и качество продукта, из него получающегося, уровень производительности, простота аппаратурного оформления и т. п.).

Технике безопасности в производстве ВВ уделяется особое внимание. Только тот технологический процесс применим, который наименее опасен и сложен в производстве

Необходимо помнить, что ВВ опасны лишь при известных условиях Задача технолога, создающего процесс их производства, исключить возможность возникновения этих условий, предусмотреть всевозможные отклонения от процесса и не допустить возник-

новения опасности Поэтому при разработке технологии, выборе сырья, аппаратуры, оборудования и инструмента должны быть особо выделены все опасные операции и приняты необходимые профилактические меры. На опасных операциях должны широко применяться контрольно-измерительные автоматические приборы, электронная техника и автоблокировка.

Применение полной автоматизации, включая автоматический контроль и автоматическое управление, крайне желательно в технологическом оформлении производства ВВ, так как, исключая участие людей, обеспечивает большую надежность и безопасность работы.

ВОЗНИКНОВЕНИЕ И РАЗВИТИЕ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

Промышленность взрывчатых веществ возникла во второй половине XIX в., но значительное развитие она получила лишь в XX в. в результате бурного роста основной химической промышленности, а также коксохимической и нефтеперерабатывающей отраслей промышленности — источников сырья для бризантных ВВ.

Первыми возникли производства нитратов спиртов — пироксилина и нитроглицерина Нитроглицерин начали производить в 1854 г. Зинин и Петрушевский для снаряжения гранат, а затем для подрыва породы на золотых приисках Сибири. В 1861 г. Нобель в Швеции открыл первый завод по производству нитроглицерина.

Производство пироксилина, возникшее в конце 50-х годов прошлого столетия, сопровождалось частыми пожарами. В 1861—1864 гг. Абель ввел стадию измельчения волокна в присутствии соды, улучшив тем самым стойкость пироксилина. Несколько позже Менделеев предложил заменить сушку пироксилина обезвоживанием его спиртом, что резко снизило опасность его изготовления и позволило значительно увеличить размеры производства.

Развитие производства ВВ тормозилось также низким качеством сырья (слабые кислоты) и плохим материалом для изготовления аппаратов (чугун и свинец).

В конце XIX и начале XX в. на вооружение были приняты нитропроизводные ароматических соединений (пикриновая кислота, тротил, тетрил и др.), свойства которых обусловливали значительно меньшую опасность производства и обращения с ними. Последнее обстоятельство позволяло широко применять их для снаряжения снарядов.

В период подготовки к первой мировой войне страны, развязавшие ее, заготовили большое количество боеприпасов, однако расход снарядов оказался более значительным, чем предполагалось. Стало ясно, что именно артиллерийский огонь является

самым губительным и наносит наибольшие потери. Расход боеприпасов (млн штук) за 1870—1918 гг. приведен ниже:

Франко-прусская война (1870—1871 гг.), Пруссия	0,65
Русско-японская война (1904—1905 гг.), Россия	0,90
Первая мировая война (1914—1918 гг.)	
Россия	50
Австро-Венгрия	70
Англия	170
Франция	190

Большой расход боеприпасов во время первой мировой войны вызвал рост промышленности ВВ. На вооружение были приняты многие полинитропроизводные ароматических углеводородов, получающихся при коксовании каменного угля и пиролизе нефти. Чтобы удовлетворить возросшие потребности во взрывчатых веществах, для снаряжения снарядов стали широко применять смеси, главным образом на основе аммиачной селитры.

Вторая мировая война потребовала еще большего количества ВВ. Расход их значительно превысил расход во время первой мировой войны. Так, например, в 1910 г мировое производство ВВ составляло 390 тыс. т, а во время второй мировой войны только в Германии производство ВВ было значительно выше (тыс. т):

	ВВ (в том числе NH_4NO_3)	Порох
1942 г.	283,0	150
1943 г.	410,0	238
1944 г.	495,6	258

Однако и эти размеры производства ВВ в Германии не покрывали потребности фронта, которая составляла 600 тыс. т в год. Как видно из приведенных данных, эта цифра не была достигнута. Ее пытались достичь суррогатированием. Недостающее количество ВВ ($\sim$ 10 тыс. т в месяц) было заменено поваренной солью (для снаряжения артиллерийских снарядов использовали смесь из 50% тротила, 46% поваренной соли и 4% специального эмульгатора).

В связи с острым недостатком взрывчатых веществ делались попытки расширить их номенклатуру путем использования новой сырьевой базы. Так, с успехом были применены уротропин и пентаэритрит для производства гексогена и тэна. Пытались использовать также нитрогуанидин, производство которого в 1944 г. составляло 2000 т в месяц. Однако нитрогуанидин широкого применения в качестве взрывчатого вещества не получил, а использовался главным образом в пороховой промышленности.

В США за время второй мировой войны было изготовлено 331 млн. снарядов, 377 млн. мин, 5,9 млн. т авиабомб, десятки миллионов тонн прочих боеприпасов.

Основным бризантным взрывчатым веществом во время второй мировой войны служил тротил. Если в первую мировую войну наряду с тротилом применялись в значительных количествах и дру-

гие нитропроизводные ароматических углеводородов (главным образом, из-за недостатка толуола), то во вторую мировую войну тротил или взрывчатые смеси на его основе (аммониты, сплавы тротила с гексогеном и др.) получили исключительное применение. Это стало возможным вследствие увеличения добычи нефти и ее ароматизации, а также благодаря созданию промышленных установок по получению синтетического толуола. Так, Германия, не имея достаточного количества нефти и каменного угля, получала 36% тротила из синтетического толуола, который изготовляла из бензола и метанола. Удельный вес производства тротила в германской промышленности составлял 75% производства всех ВВ, что видно из приведенных ниже данных (т/мес) [1]:

	Фактическое производство в июне 1943 г.	Планировавшееся производство в июне 1944 г.
Тротил	16 600	21 000
Гексоген	2 470	7 000
Динитробензол . . .	1 380	5 000
Тэн	820	1 400
Гексил	650	950
Пикриновая кислота	280	400
Тетрил	16	30
Всего . . .	22 216	35 780

Эти данные показывают, что такие нитроароматические ВВ, как пикриновая кислота, гексил и тетрил, во время второй мировой войны применялись в весьма небольших количествах. Напротив, широкое применение нашли наиболее мощные взрывчатые вещества — гексоген и тэн, которые в первой мировой войне не применялись. Это стало возможным благодаря развитию химической промышленности, начали осуществлять сложные синтезы исходных продуктов для мощных ВВ с применением высокого давления, температур и катализаторов.

Особенно большое внимание уделено развитию промышленности этих веществ в странах, не обеспеченных в достаточной мере собственными источниками сырья для производства ВВ на базе ароматических соединений. Например, в Италии гексоген и тэн начали изготовлять в промышленном масштабе уже в 1932—1933 гг. и использовали для снаряжения боеприпасов не только в чистом или флегматизированном виде, но и в смеси с аммиачной селитрой. В Германии гексоген широко применяли для снаряжения бронебойных и кумулятивных снарядов. Тэн и гексоген выпускали также во Франции, Чехословакии, Англии, Канаде, США.

Вторая мировая война вновь потребовала широкого перехода на суррогатное снаряжение артиллерийских боеприпасов, и это в свою очередь заставило увеличить силу детонирующих приспособлений: капсюлей-детонаторов и детонаторов, в них стали применять наиболее мощные ВВ — тэн и гексоген.

В послевоенные годы научные исследования значительно расширили ассортимент ВВ. Для мирного использования получили применение ВВ, обладающие высокой термической стойкостью [2—4]· гексанитродифениламин, гексанитродифенилсульфид, тринитрофенилендиамин, октоген и др В военных объектах наряду с гексогеном и тэном стали применять октоген — мощное термостойкое ВВ [5].

В настоящее время вооруженные силы стран НАТО для снаряжения снарядов и бомб используют как индивидуальные ВВ — тротил (ТНТ), тэн, пикрат аммония или ВВ «Д», гексоген, — так и взрывчатые смеси — тритонал (ТНТ + алюминий), пикронал (ТНТ + пикрат аммония), торпекс (ТНТ + гексоген + алюминий), HBX (флегматизированный торпекс), баниты, вещество «В» (ТНТ + гексоген) [6—8].

По данным [9, 10] производство промышленных взрывчатых веществ в 1962 г составляло (т/год):

США	600 000	Япония	40 000
Южная Африка	120 000	Бельгия	28 000
ФРГ	65 000	Швеция	20 000
Англия	50 000		

Согласно единой официальной статистике, ежегодный рост производства ВВ оценивается для США в 4%, для ФРГ в 3% и для Японии в 3%. При этом в оценке общей мощности ВВ нужно учитывать и научные исследования, направленные к более эффективному их использованию; например, разрушение, производимое в 1939 г. взрывом заряда в 1275 г, теперь можно произвести зарядом в 220 и даже 150 г [10] Так значительно изменился коэффициент полезного действия используемых ВВ.

В работе [9] отмечается, что общее потребление ВВ для промышленных целей из года в год возрастает, однако их ассортимент меняется. Так, потребление индивидуальных бризантных ВВ в промышленности было максимальным в 1950—1952 гг. Затем им на смену пришла более дешевая взрывчатая смесь из нитрата аммония с дизельным топливом (ANFO), и применение бризантных ВВ в промышленности стало быстро падать. Так, в 1963 г. в США удельный вес бризантных ВВ, применяемых для промышленных целей, составлял 38%, остальные 62% падали на долю ANFO.

Промышленные взрывчатые вещества являются предметом международной торговли, что способствует росту их производства Экспорт ВВ в Японии составляет 8%, в Англии и Бельгии — 30%, а в ФРГ — 19% от общего производства ВВ в данной стране [9]

КЛАССИФИКАЦИЯ БРИЗАНТНЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

В настоящее время известно большое число бризантных взрывчатых веществ, однако практическое значение имеют лишь немногие из них.

Взрывчатые вещества могут быть твердыми, жидкими и газообразными. Примерами твердых ВВ являются тротил, гексоген, октоген, тэн; жидких — нитроглицерин, нитрогликоль, дигликольдинитрат; газообразных — смесь водорода с кислородом, метана с воздухом. Практическое применение в технике и военном деле имеют только твердые и жидкие ВВ.

По применению ВВ можно разбить на четыре группы. 1) инициирующие ВВ; 2) бризантные ВВ, 3) метательные ВВ, или пороха; 4) пиротехнические составы. В настоящей книге рассматриваются только бризантные ВВ.

По составу бризантные ВВ разделяются на две большие группы: индивидуальные вещества и взрывчатые смеси

Первую группу составляют преимущественно органические вещества, содержащие одну или несколько групп NO_2 В зависимости от характера атома, с которым связаны нитрогруппы, различают: *С*-нитросоединения (C—NO_2), *N*-нитросоединения — нитрамины (N—NO_2) и *О*-нитросоединения — эфиры азотной кислоты (O—NO_2).

Среди *С*-нитросоединений наибольшее значение имеют ароматические полинитропроизводные Многие алифатические нитросоединения также обладают взрывчатыми свойствами, но лишь в последние годы некоторые из них предложены для применения в твердых ракетных топливах в качестве высокоэнергетических пластификаторов, например бистринитроэтилформаль, бисдинитропропилформаль, бисфтординитроэтилформаль и др. [11] Некоторые из этих веществ помимо высоких взрывчатых характеристик обладают и другими важными свойствами низкой температурой плавления, пластичностью и др.

Ароматические нитрамины (например, тетрил) вытесняются гетероциклическими (гексоген, октоген) и алифатическими аминами (бистринитроэтилкарбамид, бистринитроэтилнитрамин) [12].

Из эфиров азотной кислоты, помимо давно известных нитроглицерина и нитроцеллюлозы, применяемых в настоящее время преимущественно лишь как компоненты пороха, большое значение приобретает тэн, а также эфиры нитропроизводных органических кислот, например тринитроэтиловый эфир тринитромасляной кислоты [13]. К первой группе относятся также соли азотной кислоты. Наибольшее применение имеет аммиачная селитра, а также нитраты органических оснований (гуанидина, мочевины, метиламина и др).

Взрывчатые свойства индивидуальных соединений обусловлены наличием в их молекулах нитрогрупп в определенном соотношении с числом атомов углерода и водорода, входящих в молекулу. Это соотношение должно обеспечивать минимально необходимый для появления взрывчатых свойств кислородный баланс

Вторую группу составляют взрывчатые смеси, содержащие и не содержащие ВВ Смеси, как правило, составляют по принципу получения нулевого или близкого к этому кислородного баланса.

К важнейшим классам взрывчатых смесей, содержащих взрывчатые компоненты, относятся: а) аммониты или аммиачно-селитренные ВВ, состоящие из смеси аммиачной селитры с нитросоединениями; б) сплавы и смеси нитросоединений, в) нитроглицериновые ВВ (динамиты); г) хлоратные и перхлоратные ВВ — смеси солей хлорноватой или хлорной кислот с нитросоединениями и др.

В смеси, которые состоят из невзрывчатых компонентов, входят горючие вещества и соединения, содержащие значительное количество кислорода Реакция взрыва в этом случае заключается в окислении элементов, входящих в горючие вещества, кислородом окислителя.

Взрывчатые смеси из невзрывчатых компонентов могут быть разбиты на следующие классы: а) дымные пороха — смеси селитры, серы и угля; б) оксиликвиты — смеси жидкого кислорода с горючими веществами; в) смеси концентрированной азотной кислоты или твердого окислителя с жидкими горючими веществами (например, аммиачная селитра с дизельным топливом — состав, в настоящее время очень широко применяющийся для промышленных целей).

Из взрывчатых смесей наибольшее значение имеют аммиачно-селитренные ВВ.

Разнообразные условия применения ВВ в народном хозяйстве и в военной технике предъявляют очень жесткие требования к бризантным ВВ. Они должны обладать большой мощностью, быть безопасными в обращении, иметь достаточную чувствительность к начальному импульсу, быть стойкими при хранении и определенных условиях их применения. Кроме того, бризантное ВВ, принятое на вооружение, должно быть обеспечено сырьевой базой и метод производства его должен быть достаточно прост и безопасен.

Исходным сырьем при синтезе бризантных ВВ в соответствии с их химической природой являются ароматические углеводороды и фенолы (бензол, толуол, ксилол, нафталин, фенол, резорцин, крезол), алифатические углеводороды (метан, этан), непредельные углеводороды (ацетилен), алифатические спирты (глицерин, гликоль, пентаэритрит), альдегиды, углеводы (целлюлоза), ароматические и алифатические амины (диметиланилин, гексаметилентетрамин, этилендиамин, гуанидин и др.), аминоспирты (диэтаноламин) и др.

Наиболее доступное сырье — продукты переработки каменного угля, нефтехимического и основного органического синтеза. Это алифатические и ароматические углеводороды, полиспирты, амины, кислоты Поэтому размеры производства и стоимость указанного сырья определяются не только природными запасами нефти и каменного угля, но и степенью развития этих отраслей промышленности.

В настоящее время, благодаря развитию нефтехимии и основного органического синтеза, многие из взрывчатых веществ имеют широкую сырьевую базу. Раньше основным поставщиком толуола

и ксилола была коксохимическая промышленность, поставляющая сравнительно небольшое количество этого сырья, сейчас благодаря риформинг-процессу основное сырье для толуола и ксилола — нефть.

Освоен промышленный синтез сырья для взрывчатых веществ на основе алифатических соединений. Значительную часть формальдегида, необходимого для получения уротропина и пентаэритрита (сырья для гексогена, октогена и тэна), получают прямым окислением метана. Пиролизом метана получают ацетилен — сырье для производства тринитрометана — важнейшего полупродукта при синтезе мощных взрывчатых веществ. Этилен и ацетилен служат сырьем для получения уксусной кислоты и уксусного ангидрида [14], которые используются при производстве гексогена и октогена.

Доступным сырьем становится глицерин, который получают из пропилена несколькими методами через аллиловый спирт. Взаимодействие последнего с перекисью водорода дает очень чистый глицерин, пригодный для получения нитроглицерина.

Кроме органического сырья в производстве ВВ используется также минеральное. Это в основном азотная и серная кислоты, фтористый бор и некоторые другие вещества.

Применяемые в настоящее время взрывчатые вещества далеко не в полной мере удовлетворяют всем предъявляемым к ним требованиям, и поэтому изыскание новых мощных ВВ — важная задача ученых и инженеров, работающих в этой области. Одновременно актуальна и проблема усовершенствования технологии производства ВВ с целью снижения опасности их изготовления и повышения производительности труда и, как следствие, снижения себестоимости продукта.

При разработке синтеза новых ВВ необходимо оценивать их именно с этой точки зрения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hale C, Army Ordance, **28**, № 149, 237 (1945); **30**, № 155, 218 (1946); Dutton W, C. A., **49**, № 7, 13178 (1950).
2. Bassa R, Kompolthy T., Magyar Kém. Folyòirat, **21**, № 10, 512 (1966).
3. Баум Ф. А. и др., Термостойкие взрывчатые вещества и их действие в глубинных скважинах, Изд. «Недра», 1969, Использование взрыва в народном хозяйстве, Труды VIII сессии Научного совета по народнохозяйственному использованию взрыва, Изд. «Наукова думка», Киев, 1970.
4. Bassa R, Kun L. Dr, Robantastechnik kezikönyv, Budapest, 1965
5. Fedoroff B T, Encyclopedia of Explosives and Related Items, Picatinny Arsenal, Dover, New Jersey, USA, PATR 2700, v 3, p c605, 1966
6. Meyer A., Technik u. Versorgung, **2**, № 1, 8 (1966), РЖХим, **24**, 24111036 (1966).
7. Fedoroff B. T., Encyclopedia of Explosives and Related Items, Picatinny Arsenal, Dover, New Jersey, USA, PATR 2700, v 2, 1962
8. Gordham, High Explosives and Propellants, Oxford — London New York, 1966.

9 Fukuyama, J. Ind. Expl. Japan, **24**, 285 (1963)
10 Yisusaburo Hara, J. Ind Expl. Japan, **25**, № 4, 191 (1964)
11 Kamlet M J, Chem Eng Data, **14**, 116 (1969); Johnson O H, пат. США 3389026, 1968; Gold M H, Marcus H. J, пат США 3291833, 1966, С А, **67**, № 1, 2712, № 26, 118712v (1967); Glover D T, пат США 3373209, 1968; С. А., **68**, № 19, 87397, (1968).
12. Wetterholm A., Svensk. kem tidskif, **76**, 628 (1964); пат ФРГ 934694, 1955; шведск пат. 148217, 1954, 187838 1964, пат США 3097239, 1963
13 Иванова И. С, Ладинская М Ю, Алексеева Т А, Фармакология и токснкология, **30** (1), 56 (1967), Ville J, Mem poudres, **42**, 21 (1960).
14 Юкельсон И И, Технология основного органического синтеза, Изд «Химия», 1968.

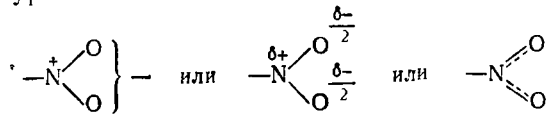
ЧАСТЬ I НИТРОСОЕДИНЕНИЯ ($C-NO_2$)

ГЛАВА 1

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

Нитросоединениями или точнее *C*-нитросоединениями называют вещества, в которых нитрогруппа связана непосредственно с атомом углерода $-C-NO_2$.

Согласно современным электронным представлениям азот нитрогруппы находится в sp^2-валентном состоянии и имеет нецелочисленные кратные связи с кислородом, что можно выразить следующими структурами:

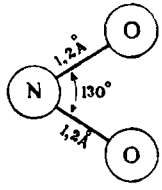


I или II или III

Атомы C, N и O лежат в одной плоскости.

Правильность этого подтверждается величиной расстояния между ядрами атомов N и O в нитрогруппе, равной 1,22 Å. В то время как длина ординарной связи в N—O равна 1,36 Å, длина двойной связи в N=O равна 1,15 Å, полуторная связь согласно расчету должна быть равна 1,25 Å, что близко к действительной величине.

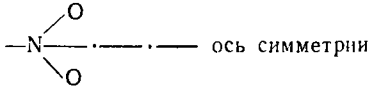
Для нитробензола, например, размеры связей и угла между атомами O в нитрогруппе следующие



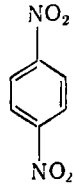
Угол связи N—O для различных соединений изменяется от 125 до 134°, а расстояние между атомами азота и кислорода колеблется от 1,17 до 1,30 Å. Длина связи NO в нитрометане 1,21 Å и угол 127°.

Рентгеноструктурный анализ и дипольные моменты нитросоединений показывают, что нитрогруппа имеет симметричные связи

кислорода с азотом:

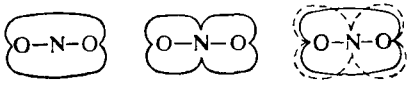


Так, дипольный момент *n*-динитробензола близок к нулю ($\mu = 0{,}6$ *D*):



Дипольный момент нитросоединения с одной нитрогруппой для алифатических нитросоединений: в газовой фазе 3,50—3,70 *D*; в растворе 3,20—3,40 *D*; для ароматических соединений, например нитробензола: в газовой фазе 4,20 *D*; в растворе 4,00 *D*.

Анализ строения нитрогруппы (структура II) с позиций теории молекулярных орбиталей приводит к построению моделей ее (рис 1), в которых делокализация связей увеличивает их стабильность [1] Необходимость понятия о нецелочисленной кратности связей, к которому прибегают в методе валентных связей, здесь отпадает



а б в

Рис. 1. Молекулярные орбитали нитрогрупп.

а — с самым низким энергетическим уровнем *б* — с самым высоким энергетическим уровнем *в* — энергетический уровень основного состояния

В последние годы для описания строения электронных оболочек и природы химических связей все более широко применяется приближенный квантовомеханический метод молекулярных орбиталей (МО) При использовании этого метода отпадает необходимость оперировать валентными схемами «резонансных структур».

Метод МО отличается от метода валентных связей, или метода электронных пар тем, что в нем используются волновые функции, описывающие состояние не электронных пар, а одного электрона в поле всех ядер и остальных электронов При этом электроны молекулы размещаются по соответствующим одноэлектронным уровням Вид молекулярной орбитали отличается от соответствующей атомной (АО) тем, что функция здесь является не одноцентровой, а многоцентровой. Для нахождения ψ функции делается допущение, что электрон вблизи атома *a* имеет волновую функцию, сходную с собственной функцией этого атома ψ_a, вблизи атома *b* — волновую функцию, сходную с ψ_b (используется метод линейных комбинаций атомных орбиталей ЛКАО):

$$\psi = \sum C_i \psi_i$$

где ψ_i — атомная орбиталь электрона i-го атома, суммирование проводится по всем i-атомам, коэффициенты C_i определяются вариационным методом таким образом чтобы энергия, вычисленная из функции ψ, имела наименьшее значение В системе молекулы, содержащей два ядра *a* и *b*, возможны две волновые функции, выражающие движение электрона

$$\psi_S = C_S (\psi_a + \psi_b)$$

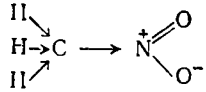
$$\psi_A = C_A (\psi_a - \psi_b)$$

Первая из них называется симметричной, вторая антисимметричной. Для симметричной волновой функции волновое облако концентрируется в пространстве между ядрами, что приводит к их стягиванию — образованию химической связи. Поэтому орбиталь, выражаемая симметричной волновой функцией, названа связывающей. Наоборот, для антисимметричной волновой функции электронное облако не будет сосредоточено между ядрами, это вызовет их отталкивание, и молекула не образуется. Таким образом, орбиталь, описываемая антисимметричной волновой функцией, не приводит к образованию химической связи, наоборот, она делает молекулу неустойчивой. Такая орбиталь называется антисвязывающей или разрыхляющей.

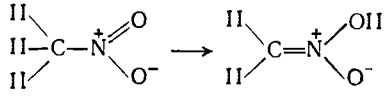
Следовательно, природа МО, образующихся при взаимодействии высших АО соответствующих атомов, позволяет предсказать, будут ли сближающиеся атомы связываться или отталкиваться. Поскольку каждая МО может содержать только два электрона и поскольку в заполненных орбиталях разделенных атомов также имеется по два электрона на орбиталь, общий электронный заряд от каждой пары заполненных АО распределяется внутри молекулы на двух МО, одной с низшей энергией (связывающей) и другой с высшей энергией (разрыхляющей).

Переход электрона с атомной орбитали на молекулярную, связывающую орбиталь, сопровождается уменьшением его энергии — такая орбиталь стабилизирует систему. Наоборот, разрыхляющей орбитали соответствует более высокая энергия — электрону выгоднее находиться в атоме, чем в молекуле. Вопрос об устойчивости молекулы сводится к энергетическому балансу всех связывающих и разрыхляющих электронов. Ориентировочно можно считать, что один разрыхляющий электрон сводит на нет действие одного связывающего электрона. Если проводить аналогию с методом электронных пар, то можно условно считать, что образованию одной связи соответствует наличие в молекуле двух связывающих электронов, действие которых не уничтожено наличием разрыхляющих электронов.

Благодаря наличию отрицательного заряда на двух атомах кислорода и полного положительного заряда на азоте, нитрогруппа является сильной электроноакцепторной группой. Смещение электронных пар ковалентных связей происходит посредством сильного индукционного эффекта:



Однако в реакциях у нитрогруппы может проявляться и динамический эффект сопряжения, или таутомерный эффект (*T*-эффект),* обусловливающий таутомерию нитросоединений:



Нитрогруппа является хромофором. Она дает абсорбционные полосы в ультрафиолетовом и инфракрасных спектрах. Положение

* Динамическим эффектом сопряжения, или таутомерным эффектом, называют полное перемещение пары электронов октета одного атома в октет другого с образованием новых связей и гетеролитическим разрывом старых. Если пара электронов удаляется из октета интересующего нас атома, тогда это $+T$-эффект, а если приобретается, то $-T$-эффект.

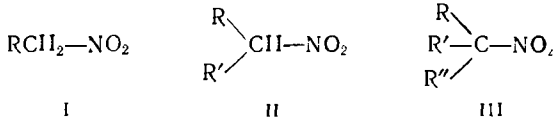
и интенсивность полос зависит от природы нитросоединения, положения нитрогруппы, числа нитрогрупп, наличия других заместителей и т. п.

Были изучены инфракрасные и ультрафиолетовые абсорбционные спектры для алифатических [2, 3] и ароматических нитросоединений [4—8] Общий обзор работ дан в [9]

Исследование нитросоединений с помощью ЯМР- и ПМР-резонанса проведено, например, в работах [10, 11]

Нитрогруппа, являясь сильным электроноакцептором, усиливает кислотные свойства органических соединений, наличие ее затрудняет проведение реакций нитрования, сульфирования, хлорирования, Фриделя — Крафтса и т п.

По числу нитрогрупп нитросоединения подразделяются на моно-, динитросоединения и т. д. Мононитросоединения алифатического ряда RNO_2 в зависимости от типа радикала разделяются на первичные (I), вторичные (II) и третичные (III):



I II III

Нитросоединения ароматического ряда являются третичными. В дальнейшем ароматические и алифатические нитросоединения рассматриваются отдельно, так как они значительно отличаются друг от друга, главным образом по способам получения, а в некотором отношении и по свойствам.

ЛИТЕРАТУРА

1 Finar I L, Organic Chemistry, v I, London, 1954.
2 Hantzsch A, Voigt K, Ber, **45**, 85 (1912).
3 Urbanski T Tetrahedron, **6**, 1 (1959); Беллами Л, Инфракрасные спектры сложных молекул, ИЛ 1963
4 Conduit C P, J Chem Soc (London), **1959**, 3273
5 Fielding P, Le Fèvre R, J Chem Soc (London), **1950**, 2812.
6 Brown W, Reagan H, J Am Chem Soc, **69**, 1032 (1947).
7 Kornblum N, Ungnade H, Smiley R, J Org Chem, **21**, 377 (1956)
8 Pristera F, Halik M, Castelli A, Friederick W, Analyt. Chem, **32**, 495 (1960)
9 Urbanski T, Chemistry and Technology of Explosives, v. I, Warszawa, 1964, p 168
10 Corio P L, Dailey B P, J Am. Chem. Soc, **78**, 3043 (1956)
11 Schmidt B, Brown L, Williams D., J Mol Spectroscopy, **2**, 551 (1958); Franck R W., Williamson S. M, J. Org Chem, **31**, 2420 (1966).

ГЛАВА 2

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НИТРОСОЕДИНЕНИЙ АРОМАТИЧЕСКОГО РЯДА

Нитросоединения ароматического ряда имеют большое практическое значение главным образом как взрывчатые вещества, размеры производства их в настоящее время огромны. Такое исключительное положение взрывчатых ароматических нитросоединений обусловлено их свойствами, а также относительной легкостью получения и доступностью сырья.

Как уже указывалось, в нитросоединениях нитрогруппа связана непосредственно с углеродным атомом. Такая связь является достаточно прочной, что и обусловливает высокую термическую стабильность даже полинитросоединений; большая часть их не способна к самопроизвольному разложению и самовозгоранию. Стойки они и к нагреванию (например, 2,4,6-тринитротолуол не разлагается даже при 150 °С).

Ароматические полинитросоединения, как правило, мало чувствительны к механическим воздействиям, благодаря чему многие из них применяются для снаряжения артиллерийских снарядов, а некоторые — даже для бронебойных.

Благодаря твердому агрегатному состоянию всех ароматических полинитросоединений их можно применять в военных объектах с различными профилями заряда (например, с кумулятивными выемками) с целью повышения коэффициента использования мощности взрыва.

Исходными материалами для ВВ этого класса являются ароматические углеводороды, фенолы и нитрующие кислотные смеси. Ароматические углеводороды в значительных количествах получаются непосредственно в коксо- и нефтехимической промышленности. Фенол выделяют из побочных продуктов коксования, а также получают синтезом из бензола, резорцин получают только синтезом

Получение ароматических нитросоединений не представляет больших затруднений. Несколько более сложным, требующим особых мер предосторожности, является получение нитропроизводных фенолов вследствие специфичности их свойств (например, взаимодействие с металлами, приводящее к образованию высокочувствительных ВВ).

Ароматические нитросоединения получают нитрованием соответствующих соединений серно-азотной кислотной смесью, и редко технический продукт бывает чистым веществом. Обычно встречаются совместно несколько изомеров, относительные количества которых зависят от условий нитрования и последующей обработки. Некоторые изомеры полинитросоединений (например,

несимметричные тринитросоединения) являются вредной примесью. Поэтому важное значение имеет изучение свойств всех изомеров полинитросоединений и разработка способов их разделения, так как для получения вещества с постоянными свойствами необходимо уметь выделить его в возможно более чистом виде.

Ароматические мононитросоединения не имеют взрывчатых свойств вследствие резко отрицательного кислородного баланса, однако присутствие нитрогруппы значительно повышает скорость термического разложения ароматического нитросоединения.

Мононитросоединения широко применяются в анилинокрасочной промышленности как исходные продукты для получения соответствующих аминов. В промышленности взрывчатых веществ они готовятся в больших количествах, так как являются промежуточными продуктами для производства полинитросоединений — основных бризантных ВВ. Как самостоятельный продукт некоторые мононитросоединения применялись в качестве флегматизирующих добавок к отдельным взрывчатым тринитросоединениям. Например, мононитронафталин применялся в сплаве с тринитрофенолом.

Ароматические динитросоединения обладают взрывчатыми свойствами. Некоторые из них применяются во взрывчатых смесях; самостоятельного же применения в качестве взрывчатых веществ они почти не имеют вследствие малой мощности и плохой восприимчивости к детонации.

Ароматические тринитросоединения применяются непосредственно как взрывчатое вещество В ароматических тетра-, пента- и гексанитросоединениях нитрогруппы связаны менее прочно, вследствие чего они более реакционноспособны, менее стойки при высоких температурах, более чувствительны к механическим воздействиям и поэтому практического применения, как правило, не имеют.

С накоплением нитрогрупп в молекуле взрывчатые свойства усиливаются. Поэтому предельно насыщенный нитрогруппами гексанитробензол является наиболее мощным бризантным ВВ. Однако вследствие указанных выше отрицательных свойств, а также трудности получения промышленностью он не производится.

Строение

Ароматические нитросоединения по положению нитрогруппы в молекуле относятся к третичным соединениям. Однако в силу специфичности ароматического кольца по свойствам они отличаются от третичных нитросоединений алифатического ряда.

Специфические свойства ароматического кольца обусловлены его строением.

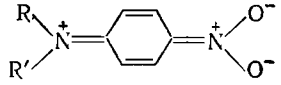
Согласно данным рентгеноструктурного анализа и спектральных измерений бензол представляет собой плоскую молекулу, в которой шесть углеродных атомов объединены в правильный шестиугольный цикл, причем расстояния между атомами углерода равны 1,397 Å (это меньше, чем 1,54 Å для ординарной связи

С—С в насыщенных соединениях, но больше 1,33 Å для двойной связи) Шесть атомов Н, связанные по одному с каждым из атомов углерода, лежат на радиусах, направленных от кольца, расстояние до кольца составляет 1,09 Å Все углы Н—С—С и С—С—С равны 120°.

Молекулярноорбитальная модель бензола выглядит следующим образом каждый атом углерода в кольце рассматривается как находящийся в состоянии sp^2-гибридизации и образующий три sp^2-гибридных σ-связи с валентными углами 120°. Все атомы, образующие молекулу, расположены в одной плоскости На образование трех связей (двух С—С и одной С—Н) каждый углеродный атом затрачивает три из четырех своих валентных электронов Оставшиеся шесть электронов углеродных атомов располагаются на *p*-орбиталях (оси которых перпендикулярны к плоскости ядра) по одному у каждого атома углерода Так как атомы углерода находятся на равных расстояниях в кольце, то *p* орбиталь центрального атома углерода в любом из трех последовательных атомов образует π-связь, перекрываясь в равной степени с *p*-орбиталями двух боковых атомов углерода этой тройки. Две образующиеся таким образом молекулярные орбитали сливаются одна с другой с образованием делокализованной молекулярной орбитали (π-орбитали), охватывающей все кольцо, что обеспечивает более стабильное распределение электронной плотности, чем любое другое, при котором электроны рассматриваются попарно локализованными между соседними углеродами (как в этилене) По этой причине длина связей С—С у бензола лежит между длиной связей простых и двойных, а прочность их значительно выше, чем в этилене Бензол более стабилен, чем циклогексатриен, структуру которого для бензола предложил Кекуле Необходимо сообщить довольно большое количество энергии молекуле бензола, чтобы возбудить ее до такого состояния реакционной способности, в котором молекула находилась бы, если бы у нее была структура, предложенная Кекуле Разность энергий фактической молекулы и структуры Кекуле в основном возникает за счет делокализации π-электронов, и ее называют энергией делокализации молекулы, она составляет ~36 *ккал/моль*

Плоское строение кольца является условием того, чтобы все шесть *p*-орбиталей перекрывались в максимальной степени, сильное отклонение от копланарности не позволит *p*-орбиталям сливаться друг с другом с соответствующей потерей энергии делокализации и уменьшением устойчивости π-Электроны * более реакционноспособны.

Для нитрогруппы ароматического соединения характерно стремление к копланарности с ароматическим кольцом; именно при такой ориентации наиболее эффективно осуществляется сопряжение, приводящее к выигрышу энергии. Роль сопряжения особенно велика в тех случаях, когда в пара-положении к нитрогруппе имеется мощный электронодонорный заместитель, например NH_2 или OH. Тогда С—N-связь по кратности приближается к двойной, а N—O-связи — к ординарным, как это показано в следующей предельной структуре:



Однако при наличии в бензольном ядре нескольких заместителей возникают пространственные затруднения для копланарного расположения нитрогруппы. Рентгенографическое исследование

---

* π-Связь образуется с меньшим выделением энергии и поэтому является более лабильной в физическом и химическом отношении.

ароматических нитросоединений дало достаточно ясное представление об их структуре

На рис. 2 представлена модель стереоструктурной конфигурации молекулы *п*-динитробензола [1], показывающая копланарность NO_2- групп с бензольным кольцом На рис 3 дана модель стереоструктурной конфигурации молекулы *м*-динитробензола [2], из которой видно, что NO_2-группа не лежит в плоскости бензольного кольца. Отклонение от копланарности наиболее значительно, когда в орто-положении к нитрогруппе находятся большие по объему заместители В этом случае угол поворота нитрогруппы относительно кольца может достигать даже 90°.

Эти структурные особенности находят отражение и в молекулярных спектрах поглощения. Чем сильнее отклонение от копланарности, т. е чем слабее сопряжение, тем выше

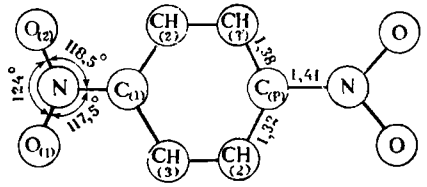


Рис. 2. Величины углов и расстояний (Å) между атомами в молекуле *п*-динитробензола.

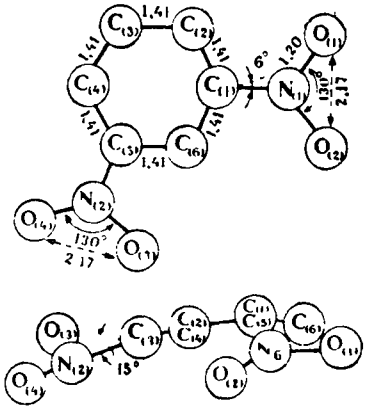


Рис. 3 Величины углов и расстояний (Å) между атомами в молекуле *м*-динитробензола.

частота антисимметричного колебания, которая характеризует прочность N—O-связей в нитрогруппе.

Для нитропарафинов, в которых сопряжение отсутствует, эта частота, как правило, выше, чем для ароматических нитросоединений [3]. Аналогичные по смыслу смещения наблюдаются и для $\lambda_{макс}$ в УФ-спектрах различных нитросоединений.

Степень нарушения копланарности оказывает очень большое влияние на реакционную способность ароматических нитросоединений [4]

Свойства

Свойства ароматических нитросоединений в значительной степени определяются наличием в них нитрогруппы Различают а) реакции с участием нитрогруппы и б) реакции, обусловленные влиянием нитрогруппы

Реакции с участием нитрогруппы

Ароматические *С*-нитросоединения обладают рядом общих свойств, обусловленных наличием нитрогрупп в ароматиче-

ском кольце Характерной реакцией для *C*-нитросоединений является реакция восстановления. При действии водорода в момент выделения на нитросоединение нитрогруппа восстанавливается в аминогруппу:

$$ArNO_2 + 6H \longrightarrow ArNH_2 + 2H_2O$$

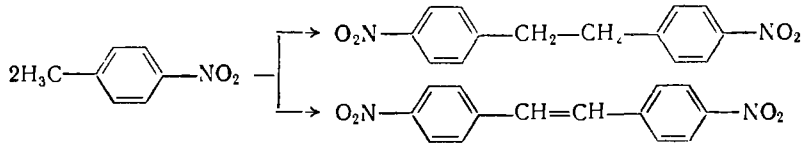
Восстановление нитросоединений протекает в несколько промежуточных стадий. В кислой среде реакция идет энергично вначале до нитрозосоединения, затем производного гидроксиламина, при дальнейшем восстановлении которого образуется амин:

$$ArNO_2 \longrightarrow ArNO \longrightarrow ArNH(OH) \longrightarrow ArNH_2$$

В щелочной среде восстановление идет менее энергично; конечным продуктом его является производное гидроксиламина, конденсирующееся в азоксисоединение:

$$ArNO + ArNH(OH) \longrightarrow Ar-\underset{\underset{O}{\downarrow}}{N}=N-Ar + H_2O$$

В некоторых случаях при восстановлении в щелочной среде реакция протекает особым образом Так, если подвергающееся восстановлению нитросоединение содержит метильную группу в пара-положении к нитрогруппе, один или два атома водорода метильной группы отщепляются, при этом образуются производные дибензила или стильбена·



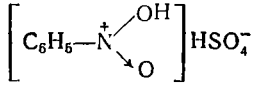
Указанные реакции имеют значение в производстве красителей При действии восстановителей в щелочной среде, наряду с реакциями восстановления нитрогрупп интенсивно протекают реакции по метильной группе Для получения нитротолуидинов в качестве восстановителей используют NaHS и NH_4HS [6]. Пониженная основность, высокая восстанавливающая способность HS^- и низкая температура реакции, уменьшая взаимодействие по метильной группе, приводят к получению нитротолуидинов Реакция используется для получения 4-амино-2,6-динитротолуола — полупродукта в синтезе 2,6-динитротолуола [7, 8]

Большой интерес представляет взаимодействие ароматических полинитросоединений с такими восстановителями, как боргидрид натрия [9—14] и реактив Гриньяра [12] При взаимодействии с мононитросоединениями реакция идет исключительно по нитрогруппе, и исходные вещества восстанавливаются до азо- и аминосоединений; в полинитросоединениях происходит восстановление бензольного кольца Из 1,3,5-тринитробензола и 2,4,6-тринитрохлорбензола [9, 10] был получен 1,3,5-тринитроциклогексан; при восстановлении 2,4-динитротолуола и 2,4-динитрохлорбензола образуются производные динитроциклогексена, в которых двойная связь сохраняется у углеродного атома, связанного с метильной группой

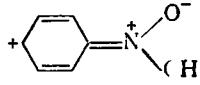
или хлором [11]. В соединениях, где нитрогруппа сильно повернута относительно плоскости кольца из-за наличия стерических трудностей, например в 2,4,6-тринитротрихлорбензоле, происходит замещение нитрогруппы на водород при сохранении бензольного кольца [10].

Предполагается, что процесс в случае 1,3,5-тринитробензола включает стадию присоединения трех алкил-анионов с образованием σ-комплекса [13].

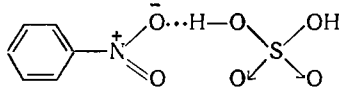
Второй характерной реакцией *С*-нитросоединений является взаимодействие с серной кислотой, по отношению к которой они ведут себя как основания. С концентрированной серной кислотой, особенно с олеумом, ароматические нитросоединения образуют окрашенные солеобразные ионные продукты, например:



В 100% серной кислоте нитробензол ионизирован на 40% [14]. Желтая окраска обусловлена, по-видимому, ионной структурой хиноидного кольца:



Согласно работе [15], Гиллеспи и Миллен [16], а также Гаммет и Хапман [17] предположили, что нитросоединение и серная кислота связаны водородной связью

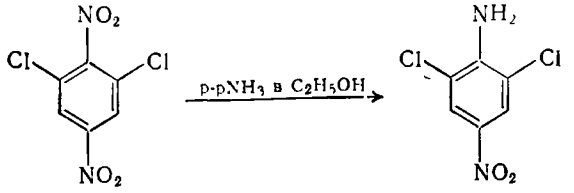


Подтверждением этого является наблюдаемое [18] резкое повышение растворимости нитросоединений в концентрированной серной кислоте Такое же предположение было высказано и другими авторами на основании исследования для этих соединений ультрафиолетового спектра [19], вязкости, электропроводности и рефракции [20]

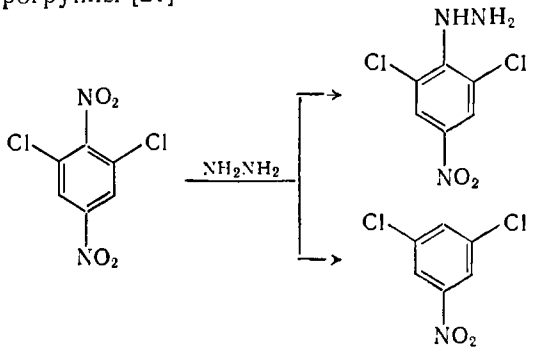
Подвижность нитрогруппы в ароматических нитросоединениях зависит от ее положения по отношению к другим заместителям. Нитрогруппа малореакционноспособна только в том случае, если она находится в мета-положении относительно другого электроноакцепторного заместителя, например нитрогруппы, или в орто- и пара-положениях относительно электронодонорного заместителя, например оксигруппы.

Нитрогруппа реакционноспособна, если она находится в орто- или пара-положении относительно другого электроноакцепторного заместителя, например нитрогруппы. Она становится подвижной и под влиянием большого числа заместителей в кольце. Например, при действии на 1,4-динитро-2,6-дихлорбензол спиртового раствора

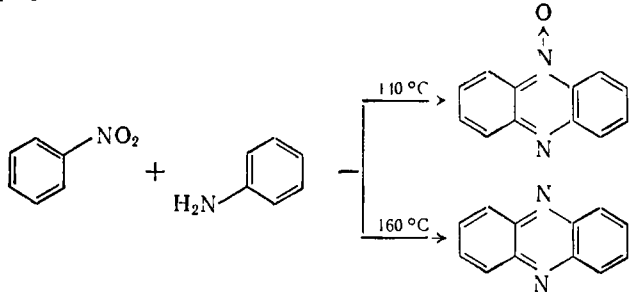
аммиака происходит замена нитрогруппы на аминогруппу



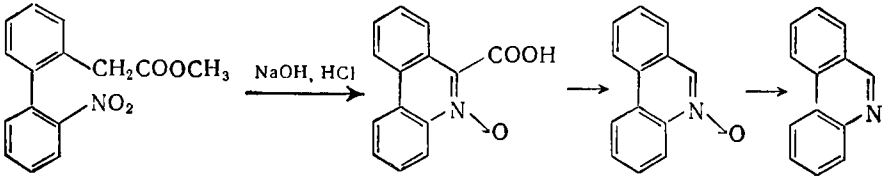
а при действии гидразина реакция может идти даже до полного удаления нитрогруппы [21]:



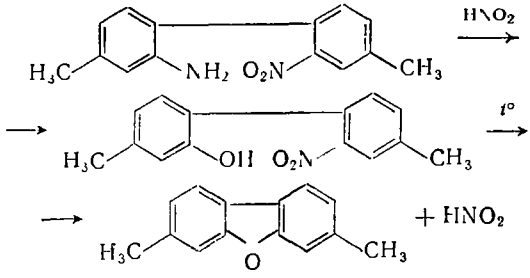
Нитрогруппа может участвовать в образовании гетероциклического азотсодержащего кольца. Так, при конденсации ароматических нитросоединений с ароматическими аминами в щелочной среде при 140 °С образуются феназин и его окись, а при 160 °С — только феназин [22]



Интересен пример циклизации до фенантридина [23]:



Циклизация может идти и с исключением нитрогруппы, например при образовании 3,7-диметилфениленоксида из 2-амино-2′-нитро-4,4′-диметилдифенила, при этом нитрогруппа отделяется как молекула азотистой кислоты [24]:



Высокая температура (до 600 °С) вызывает отрыв нитрогруппы от нитросоединения в виде двуокиси азота, при этом образуются фенильные радикалы, вступающие в реакцию арилирования с присутствующими ароматическими соединениями [25].

Влияние нитрогруппы на реакции электрофильного и нуклеофильного замещения

Нитрогруппа, связанная с ароматическим кольцом, оказывает значительное влияние на атомы водорода или заместители, находящиеся в кольце. Это влияние обусловлено свойством нитрогруппы притягивать электроны посредством *I**- и особенно *C*-эффектов.

I-эффект — индукционный (или индуктивный) эффект и *C*-эффект — статический эффект сопряжения (мезомерный или резонансный) существуют постоянно как состояние поляризации молекулы

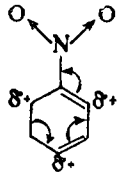
Индукционным эффектом называют быстро затухающее смещение электронной плотности σ-связей вдоль цепи атомов всей молекулы. Заместитель, притягивающий электронное облако, вызывает частичный положительный заряд на остальных атомах (—*I*-эффект) Заместитель, отталкивающий электронное облако сообщает частичный отрицательный заряд всем остальным атомам (+*I*-эффект).

Эффектом сопряжения называют способность заместителя вступать во взаимодействие с соседней двойной связью, приводящее к растеканию электронного облака и выравниванию связей. Эта способность обусловлена сопряжением слаболокализованных π-электронов с атомом, имеющим неподеленные пары электронов Эффект сопряжения передается по цепи сопряженных двойных связей, мало ослабевая. Заместители, которые могут перемещать электронное облако в направлении двойной связи, обладают +*C*-эффектом; заместители, которые оттягивают на себя электронное облако π-электронов, обладают —*C*-эффектом. *C*-Эффект не может быть охарактеризован постоянной величиной, степень его проявления зависит не только от состояния группы атомов, но и от характера других групп, имеющихся в молекуле, т е. от структуры всей молекулы

Повышение электронной плотности у атомов кислорода нитрогруппы вследствие *I*- и *C*-эффектов приводит к тому, что все угле-

* Индукционная константа нитрогруппы $\sigma^{*}_{CH_2-NO_2} = 1{,}73$ [26].

родные атомы ароматического кольца приобретают частичный положительный заряд, величина которого у углеродных атомов, расположенных в орто- или пара-положениях к нитрогруппе, благодаря *С*-эффекту наибольшая:



По этой причине атака нитробензола электрофильным агентом приводит к замещению атомов водорода, находящихся в мета-положении к нитрогруппе Напротив, атака нуклеофильным агентом ведет к образованию орто- и пара-замещенных

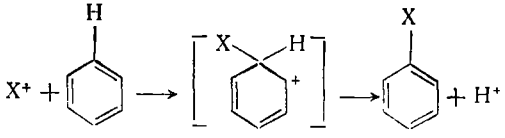
Реакции электрофильного замещения *. Вследствие электроноакцепторных свойств нитрогруппы реакции электрофильного замещения в нитросоединениях протекают, как правило, с малой скоростью Например, константа скорости нитрования нитробензола на пять — семь порядков меньше, чем бензола. При этом новый заместитель вступает (главным образом) в мета-положение к нитрогруппе.

На скорость нитрования оказывают влияние не только электронные, но и пространственные факторы, в частности отклонения от копланарности. Иллюстрацией может служить поведение 2,6-динитрохлорбензола, в котором, вследствие пространственных затруднений, нитрогруппы выводятся из плоскости бензольного кольца Это ослабляет действие нитрогрупп на ядро, в результате чего 2,6-динитрохлорбензол нитруется значительно быстрее, чем 2,4-динитрохлорбензол и *м*-динитробензол

Реакции нуклеофильного замещения. Электроноакцепторные свойства нитрогруппы обусловливают легкость взаимодействия ароматических нитросоединений с различными донорами электронов· аминами [27], анионами [28—33], ароматическими углеводородами [34, 35] Нитросоединения могут вести себя и как обычные

---

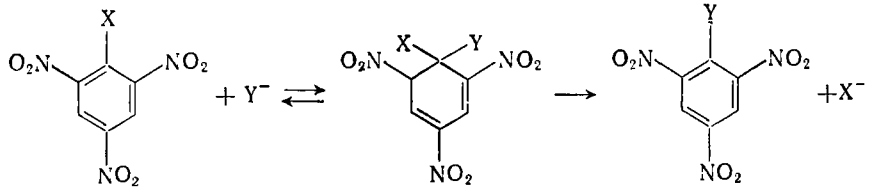
* При электрофильном замещении электронодефицитная частица X^+, действительно или потенциально присутствующая в используемом реагенте, вытесняет водород в виде протона В ароматическом субстрате два π-электрона локализуются с образованием связи С—X, после чего нарушенный временно ароматический секстет π-электронов регенерируется за счет гетеролитического разрыва связи С—Н



В этом процессе два электрона, необходимые для образования новой σ-связи, представляются субстратом.

протонные кислоты (водородный обмен в щелочной среде), и как кислоты Льюиса (присоединение нуклеофила), могут подвергаться восстановлению и вступать в многочисленные реакции нуклеофильного замещения*.

Механизм нуклеофильного замещения в ароматических полинитросоединениях с некоторым упрощением можно представить следующей схемой:

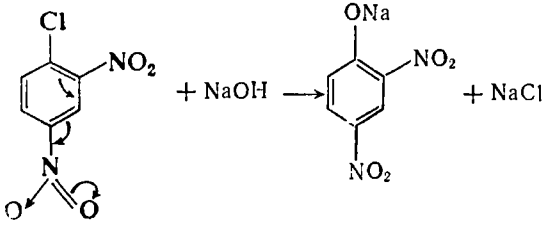


где X — Cl, OCH_3, $N(CH_3)_2$, NO_2 и т. п.

В процессе реакции нитрогруппы, оттягивая отрицательный заряд, понижают энергию переходного состояния и, следовательно, энергию активации

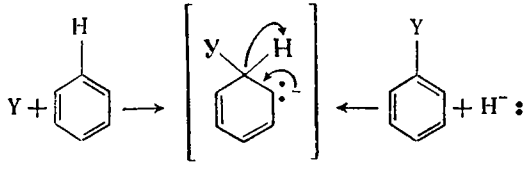
Если в замещении участвует нитрогруппа, то реакция протекает тем легче, чем больше отклонение от копланарности. Так, в 2,3-динитротолуоле в реакции нуклеофильного замещения вступает преимущественно нитрогруппа в орто-положении.

Влияние нитрогруппы на подвижность галогена, стоящего в орто- и пара-положении, используется в практике получения динитрофенола из динитрохлорбензола:



---

* При нуклеофильном замещении электронодонорная частица Y^- представляет электроны для новой связи C—Y. Ароматический секстет нарушается и вновь восстанавливается отщеплением гидрид-иона или другой отрицательно заряженной частицы от промежуточного соединения анионного характера:



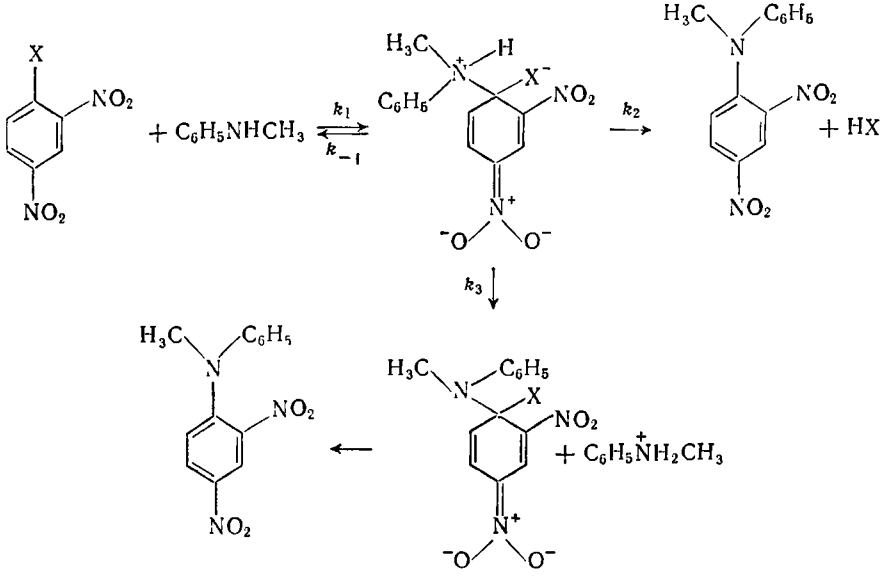
В этом процессе два электрона, необходимых для образования новой σ-связи, представляются реагентом.

Благодаря поляризующей способности нитрогрупп галоген легко вступает в реакцию замещения (7% раствор щелочи при 100 °С). Эта же реакция у хлорбензола идет с катализатором — медью при температуре 300—375 °С, т. е. должна проводиться в автоклаве.

Скорость нуклеофильного замещения галогена в нитробензоле зависит как от природы галогена, так и от среды, в которой осуществляется реакция. Так, относительная скорость замещения галогена в 2,4-динитробензоле метоксидом натрия выражается для фтор-, хлор-, бром- и иодпроизводных цифрами 2880, 1, 0,690, 0,154 соответственно [36]. Эта последовательность изменяется при замещении галогена анилином в среде этанола. Галогены по скорости их замещения располагаются в ряд $F > Br > Cl$ [37].

Если же вместо анилина берут метиланилин и реакцию проводят в среде нитробензола, то последовательность расположения галогенов изменяется: $Br > Cl > F$ [38].

Предложен [39] двухстадийный механизм нуклеофильного замещения галогена с образованием нестабильного промежуточного комплекса



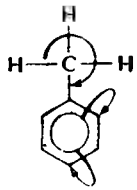
Согласно Россу [40] реакция нуклеофильного замещения в ароматической системе хлор-2,4-динитробензол — *n*-бутиламин катализируется OH^--ионом.

Исследовано [41] влияние температуры, характера замещаемой группы и солей различных металлов на скорость нуклеофильного замещения хлора в хлор 2,4-динитробензоле на метоксигруппу. Найдено, что соль натрия не изменяет скорости реакции, а соль калия повышает ее.

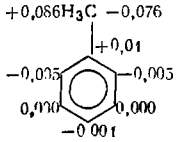
Нитрогруппы вызывают значительное повышение реакционной способности к нуклеофильным агентам у метильной группы в нитропроизводных толуола. Это явление может быть объяснено наличием наряду с индукционным эффектом эффекта сверхсопряжения метильной группы с ароматическим кольцом.

Алкильные группы, кроме индукционного эффекта, могут проявлять еще другое свойство, которое обусловлено способностью σ-электронов С—Н-связей

вступать в сопряжение с π-электронами соседней двойной связи или с делокализованными орбиталями ароматической системы. Этот крайний случай делокализации электронов, называемый гиперконъюгацией, придает системе более отрицательный характер. В настоящее время установлено, что в статическом состоянии молекулы (вне реакции) гиперконъюгации нет, но в возбужденном состоянии во время химических процессов она проявляется. Согласно концепции гиперконъюгации состояние толуола можно представить как



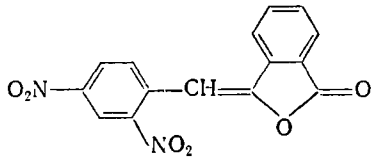
По методу молекулярных орбиталей рассчитана молекулярная диаграмма распределения π-электронной плотности в толуоле, в которой указаны эффективные заряды, характеризующие относительную величину электронной плотности вокруг данного атома



Наличие в ароматическом кольце толуола нитрогрупп приводит к усилению смещения электронного облака от метильной группы, что повышает ее реакционную способность по отношению к нуклеофильным реагентам.

Метильная группа в нитротолуоле реагирует с бензальдегидом легче, чем в толуоле, давая производные стильбена. Моно-, ди- и тринитротолуолы реагируют с *п*-нитрозодиметиланилином, в то время как с толуолом эта реакция не идет [42]. Метильная группа 2,4-динитротолуола в присутствии иода реагирует с *N*-окисью пиридина, давая 2,4-динитробензальдегид, а с пиридином — 2,4-динитробензилпиридиний иодид [43].

Ди- и тринитротолуолы реагируют с фталевым ангидридом [44], образуя нитропроизводное бензилиденфталата

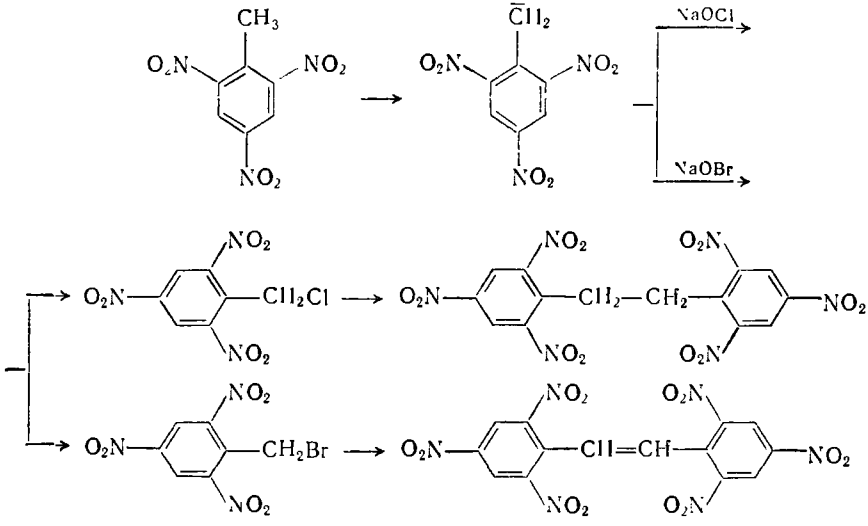


в то время как толуол и мононитротолуол в эту реакцию не вступают.

Подобное поведение метильной группы в присутствии нитрогрупп в ряде работ [45—47] рассматривается с позиции образования ди- и тринитробензиланиона как промежуточного продукта реакции. Сравнение видимых спектров комплексов, образованных этоксидными ионами с 1,3,5-тринитробензолом и 2,4,6-

тринитротолуолом, обнаружило существенное различие между ними, которое было объяснено на основании предположения об участии во взаимодействии водорода метильной группы (спектр, полученный для 2,4,6-тринитротолуола, подобен спектру пикрат-иона) [33] Изучение видимых спектров в тех же системах, но при больших концентрациях тринитротолуола и низких температурах (—70 °С) показало наличие двух видов взаимодействия· перенос протона от метильной группы и образование π-комплекса [33, 48, 49] Предположение о возможности образования 2,4,6-тринитробензил-аниона в основных средах подтверждается также аномально высокой кислотностью 2,4,6-тринитротолуола ($pK_a = 14{,}5$) [50]. Дополнительным доказательством явилось исследование дейтерообмена в щелочных растворах (NaOH в водном диметилформамиде [13] и водном пиридине [54] при комнатной температуре), которое показало, что этот процесс протекает с большой скоростью по водороду метильной группы, в то время как атомы водорода ароматического ядра остаются незатронутыми даже в более жестких условиях [54—56]

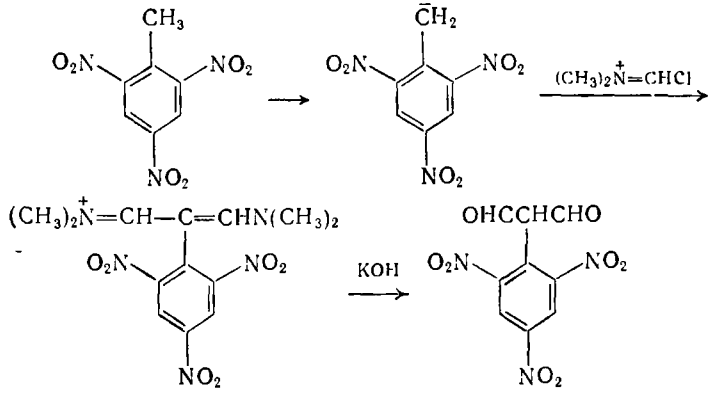
Использование указанных теоретических представлений позволило провести ряд реакций, в результате которых были получены важные продукты. Так, при изучении взаимодействия 2,4,6-тринитротолуола с гипохлоридом и гипобромидом натрия предположили, что образующийся тринитробензил-анион реагирует с положительным галоген-ионом, имеющимся в реакционной смеси, давая хлорид (выделен с выходом до 85%) и бромид тринитробензила (35%) — реакционноспособные соединения, которые могут широко применяться для синтеза новых ВВ Предложенный метод был использован для синтеза 2,2′-, 4,4′-, 6,6′-гексанитродибензила (т. пл. 218—220 °С) и 2,2′-, 4,4′-, 6,6′-гексанитростильбена (т пл 316 °С) [46] Последнее соединение является, по-видимому, перспективным термостойким взрывчатым веществом [54]



По-видимому, смесь этих продуктов была получена Мюрауром при взаимодействии 2,4,6-тринитротолуола с NaOH или Na_2SO_3 [55]

Тринитробензил-анион является промежуточным продуктом при получении 2,4,6-тринитрофенилмалонового альдегида из тринитротолуола в условиях реакции Вильсмайра-Хаака [47] Особенностью этого процесса, также идущего с высоким выходом (70%), является малая основность среды (диметилформамид), необходимой для протекания реакции. Электрофильный характер реакционного агента

в процессе Вильсмайера [56] исключает возможность другого механизма реакции:

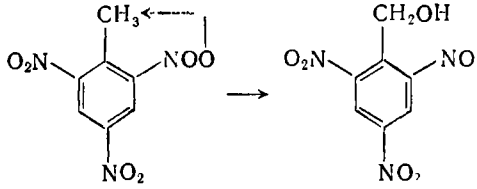


2,4,6 Тринитрофенилмалоновый альдегид является исходным продуктом для получения ряда гетероциклических соединений, содержащих пикрильный остаток [47].

Поведение 2,4,6-тринитротолуола в реакциях азосочетания [57], взаимодействия с алифатическими [58], ароматическими [59] и гетероциклическими альдегидами [63], ароматическими нитросоединениями [61], фталевым ангидридом [44], диазометаном [62] и нитростиролом [63] также может быть объяснено на основе предположения об образовании тринитробензиланиона Так, реакция азосочетания предполагает электрофильную атаку высокореакционноспособных соединений и для ароматических соединений, имеющих электроноакцепторные заместители, как правило, неосуществима, однако для тринитротолуола идет с высоким выходом Все эти процессы можно рассматривать как нуклеофильную атаку тринитробензил-анионом молекулы второго реагента. В пользу предложенного механизма говорит и то обстоятельство, что 2,4- и 2,6-динитротолуолы в большинстве из описанных выше реакций не вступают, вероятно, вследствие существенно более низкой кислотности [50]

Об особенностях поведения ароматических нитросоединений, содержащих метильную группу, при действии восстановителей было сказано на стр. 23.

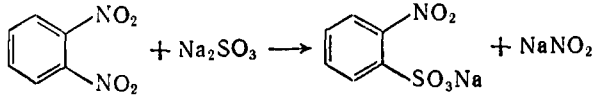
Солнечный свет и ультрафиолетовые лучи [64—66] повышают реакционную способность нитросоединения и вызывают внутримолекулярное окисление метильной группы до спиртовой за счет кислорода нитрогруппы, находящейся в орто-положении



В тринитробензоле же происходит конденсация с образованием 3,5,3′,5′-тетранитроазоксибензола [67].

Большое практическое значение имеет реакция нуклеофильного замещения сульфитом натрия нитрогруппы в полинитросоединениях. Особенно легко замещение проходит для «подвижной» нитро-

группы, т. е. стоящей в орто- или пара-положении к другой, в то же время нитрогруппа в мета-положении реагирует с трудом и ее замещение требует высокой температуры:



Нитропроизводные высших гомологов бензола с двумя или тремя нитрогруппами (ди- и тринитропроизводные *м*-ксилола) также реагируют с трудом, тринитромезитилен совсем не реагирует. Реакция используется для очистки ряда *м*-динитро- и тринитросоединении от *о*- и *п*-изомеров.

Исследование механизма химических превращений, протекающих при взаимодействии сульфит-иона с различными ароматическими нитросоединениями, показало, что, в зависимости от строения исходного нитросоединения, концентрации реагентов и температуры, процесс может протекать в трех основных направлениях:

восстановление нитрогруппы с образованием аминосоединений и их сульфопроизводных [68, 69];

присоединение сульфит-иона к молекуле полинитросоединения с образованием σ-комплексов [12, 13] и их дальнейшее необратимое превращение, преимущественно в растворимые в воде продукты [70],

замещение активированной группы, например нитрогруппы или галогена, с образованием производных бензолсульфокислоты [71]

Каждое из этих направлений представляет совокупность ряда последовательных превращений, в ходе которых образуется много промежуточных и побочных продуктов В некоторых случаях возможно совместное протекание реакций двух или даже всех трех направлений [81]. Одним из условий, определяющих скорость и направление реакции восстановления нитросоединений сульфитом натрия, является основность среды. С повышением основности среды возрастает доля продукта, просульфированного в ядро [72] Исследование продуктов реакции нитросоединения и сульфита натрия в слабокислой среде с помощью хроматографии [69] показало, что восстановление до аминогруппы идет через последовательное образование нитрозосоединения и гидроксиламина [69].

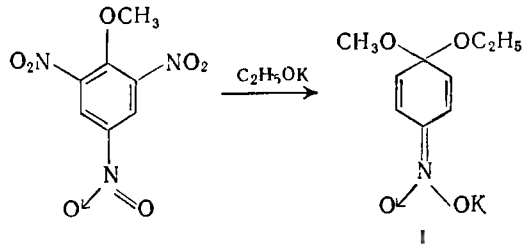
симм-Полинитропроизводные ароматических углеводородов вступают во взаимодействие с сульфитом натрия уже при весьма низких (до —100 °С) температурах, образуя хорошо растворимые в воде яркоокрашенные соединения. При подкислении указанных растворов регенерируется исходное нитросоединение Спектроскопические исследования (спектроскопия в видимой области, УФ- и ЯМР-спектроскопия) показали, что эти соединения имеют строение σ-комплекса [32, 73, 74] Для установления природы образующихся продуктов использовался метод сравнения с данными, полученными для комплексов нитросоединений с другими анионами [48]

При малых концентрациях нитросоединения (10^{-4}—10^{-5} моль/л) и сульфита натрия (до 10^{-2} моль/л) происходит нуклеофильное присоединение сульфит-иона к молекуле нитросоединения с образованием комплекса 1 : 1. При повышении концентрации до 1 моль/л для 1,3,5-тринитробензола был выделен кристаллический комплекс с 2 моль сульфита натрия [73, 74]. Стабильность образующихся комплексов определяется электронной ненасыщенностью нитросоединения (в первую очередь, числом нитрогрупп) и нуклеофильной активностью агента, она характеризуется константой равновесия реакции.

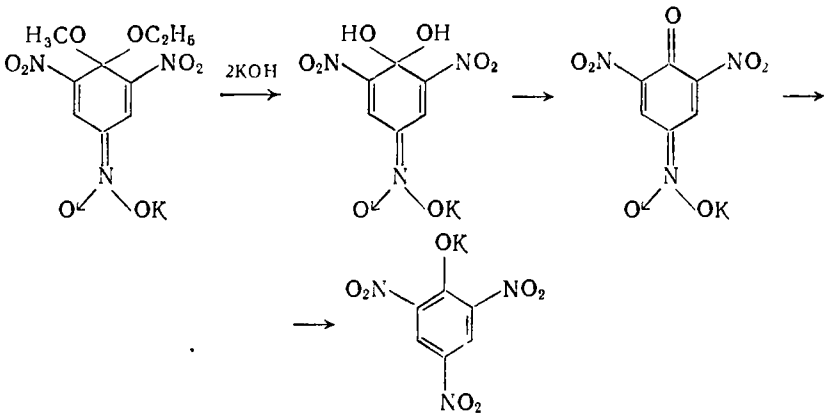
$$Ar(NO_2)_3X + SO_3^{2-} \rightleftarrows [Ar(NO_2)_3XSO_3]^{2-}$$

В работах [41, 76] даны величины этих констант для различных тринитросоединений.

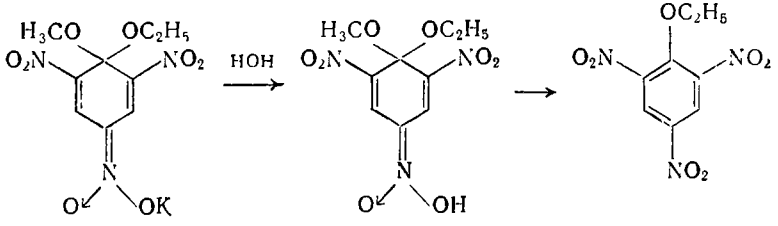
Полинитросоединения легко вступают в реакции с основаниями. Так, они взаимодействуют с метилатом и этилатом калия, давая окрашенные продукты присоединения (I), детально изученные Майзенгеймером [75—77].



Строение этого продукта подтверждено исследованиями ПМР-, УФ-спектров [78, 79] и изотопным методом [80]. При взаимодействии продукта (I) с гидроокисью калия при высокой температуре образуется пикрат калия:



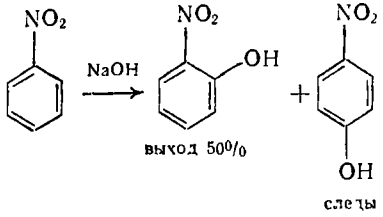
При низкой температуре реакция заканчивается отщеплением одной эфирной группы и образуется эфир пикриновой кислоты.



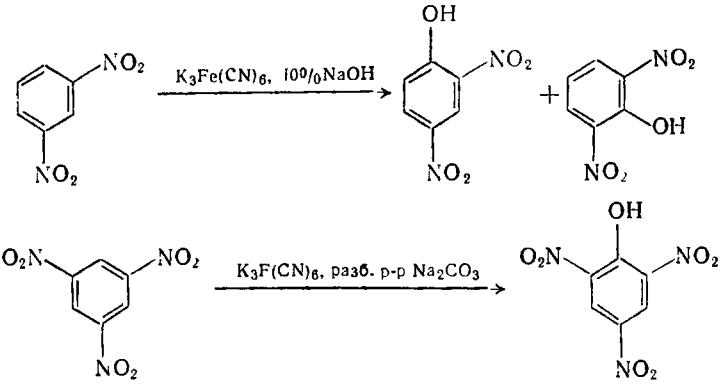
Когда продукт реакции высшего алкоголята с тринитроанизолом подвергается расщеплению, получают эфир высшего спирта.

Исследование кинетики и механизма реакции Майзенгеймера [81] в интервале температур от —70 до —100 °С показало двухстадийность этого процесса. В первой, быстро идущей, стадии образуется продукт присоединения, который затем медленно переходит в комплекс

Ароматические нитросоединения способны к нуклеофильному введению гидроксигруппы, приводящему к образованию нитрофенолов. Примером этой реакции может быть превращение нитробензола в о-нитрофенол при смешении его с NaOH и последующем нагревании [82]:



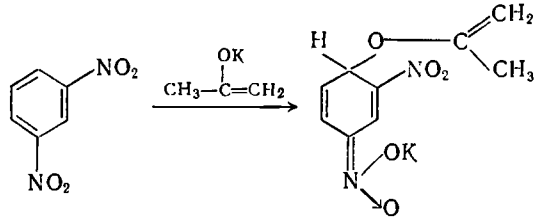
При кипячении в щелочной среде *м*-динитробензола или 1,3,5-тринитробензола с раствором $K_3Fe(CN)_6$ также внедряется гидроксигруппа [83]:



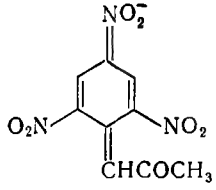
Действие ионизирующей радиации на водный раствор нитросоединения также может привести к внедрению гидроксигруппы [84].

Нуклеофильный характер имеет применяемая для анализа реакция Яновского [85]. Она заключается в обработке разбавленных растворов ди- и тринитросоединений в ацетоне концентрированным раствором гидроокиси калия или натрия. При этом раствор приобретает окраску, специфическую для определенного нитросоединения. Эта реакция подвергалась многочисленным исследованиям, например в работах [86—91], в том числе и с помощью спектрального анализа. Окрашенные соединения изолировали [80] и предположили, что енольная форма ацетона реагирует с нитросоединением, давая нуклеофильное замещение типа описанного

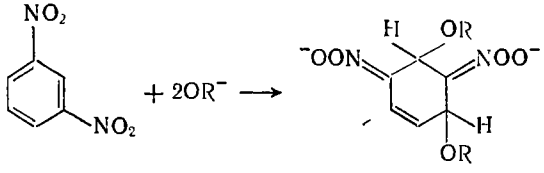
Майзенгеймером [75—77]:



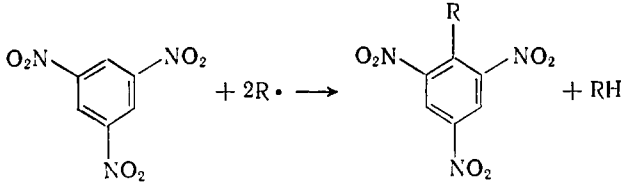
В работе [92] предложена другая структура окрашенного продукта реакции Яновского:



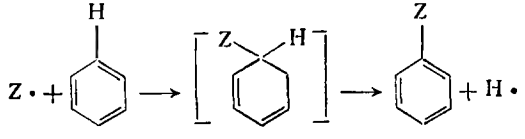
Образование окрашенных соединений использовано [93] для количественного определения полинитросоединений. Ди- или тринитросоединения растворяют в этилендиамине и титруют потенциометрически 0,1 и раствором NaOH. Нитросоединения ведут себя как кислоты Льюиса:



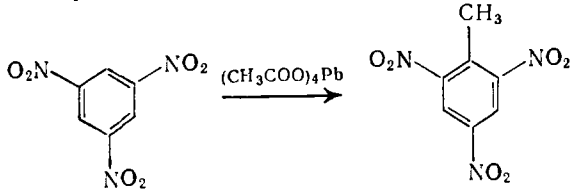
Реакции с радикалами. Свободные радикалы, подобно нуклеофильным агентам, реагируют с нитросоединениями, образуя продукты орто-замещения *:



* Радикальное замещение является гомолитическим процессом; субстрат и реагент вносят по одному электрону в новую связь, и формально вытесняется атом водорода:



Сходство между этими двумя видами реакций обнаруживается также и в том, что скорость замещения возрастает с увеличением числа нитрогрупп в молекуле нитросоединения. Так, исследования Физера [94] показали, что ароматические нитросоединения могут метилироваться, реагируя с тетраацетатом свинца:

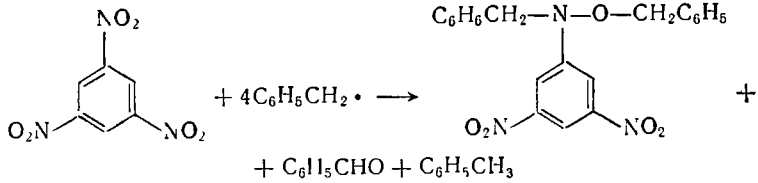


Тетраацетат свинца освобождает метильный радикал, который реагирует с ароматическим соединением.

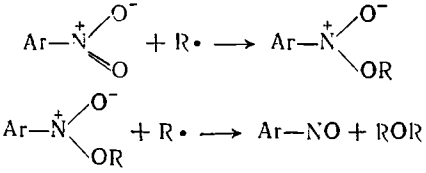
Реакции с участием свободных радикалов могут протекать и непосредственно по нитрогруппе. В этом случае образуются различные продукты восстановления [95], например:

$$ArNO_2 + 2R\bullet \longrightarrow ArNO + ROR$$

Авторы работы [96] нашли, что свободный бензил-радикал (полученный нагреванием дибутилпероксида с толуолом до температуры кипения в атмосфере азота [97]) реагирует с 1,3,5-тринитробензолом, давая *O,N*-дибензил-3,5-динитрофенилгидроксиламин по уравнению:



Из уравнения следует, что одна нитрогруппа частично восстанавливается. Восстановление может идти дальше до образования аминогруппы. Участием нитрогруппы в реакции с радикалами объясняется действие их на реакцию полимеризации [98, 99] по следующей схеме:

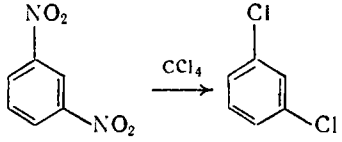


Найдены «ингибирующие константы» полимеризации винилацетата под действием различных нитросоединений [98]. Влияние нитросоединений на винилацетат больше, чем на метилметакрилат [100].

Изучение механизма указанной реакции на примере оптически активных производных нитродифенила подтвердило атаку большого радикала нитрогруппой [101]. Использование замедляющего нитросоединения с меченым атомом углерода ^{14}C зарегистрировало наличие его в полимере в количестве 0,5—0,7 молекулы на одну молекулу полимера [102].

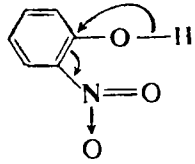
Интересно, что *C*- и *N*-нитрозосоединения катализируют реакцию полимеризации подобно перекиси бензоила [103—106]

К радикальному типу реакций относится также замещение нитрогруппы на галоген, происходящее при повышенном давлении и нагревании нитросоединений с такими агентами, как четыреххлористый углерод:



Влияние нитрогруппы на свойства других заместителей

Нитрогруппа вызывает повышение реакционной способности других заместителей, находящихся в ароматическом кольце, как уже было показано при разборе нуклеофильного замещения. Это же влияние хорошо видно на примере легкого отщепления CO_2 из карбоксильной группы тринитробензойной кислоты. Нитрогруппа значительно повышает кислотные свойства фенолов, по-видимому посредством индукционного эффекта.



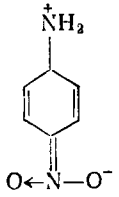
Этот эффект наглядно демонстрируется сравнением констант диссоциации (K) фенолов и их нитропроизводных [99, 101, 109]:

Фенол	$1{,}2 \cdot 10^{-10}$	*n*-Нитрофенол . . .	$7 \cdot 10^{-8}$
o-Нитрофенол . . .	$6{,}8 \cdot 10^{-8}$	2,4-Динитрофенол . .	$5{,}6 \cdot 10^{-4}$
м-Нитрофенол . . .	$5 \cdot 10^{-9}$	2,6-Динитрофенол .	$1 \cdot 10^{-4}$

Нитрогруппа, расположенная в орто-положении к гидроксили аминогруппе, образует с ней водородную связь [107—109].

У аминогруппы, особенно стоящей в орто- или пара-положении к нитрогруппе, в присутствии последней снижается основность и увеличивается подвижность. Например, при кипячении *o*- или *n*-нитроанилина в водном растворе NaOH происходит гидролиз.

На основании высокого дипольного момента *п*-нитроанилина ($\mu = 6{,}45$ *D*) ему приписывают структуру амфотерного иона:



Место метильной группы занимает гидроксил при обработке полинитрометилбензолов смесью бихромат калия — серная кислота в присутствии азотной кислоты [110]

Все ароматические нитросоединения при действии на них гипохлорита натрия или калия в щелочной среде дают хлорпикрин [111—119]. Например, в случае пикриновой кислоты происходит следующая реакция:

$$C_6H_2(NO_2)_3OH + 11Cl_2 + 5H_2O \longrightarrow 3CCl_3NO_2 + 13HCl + 3CO_2$$

Образование продуктов присоединения

Характерной особенностью ароматических полинитросоединений является их способность образовывать многочисленные аддукты различной стехиометрии и устойчивости с полициклическими углеводородами, аминами, кетонами, нитроэфирами и т. д. Тенденция к комплексообразованию усиливается с увеличением числа нитрогрупп в ароматическом ядре. Характер связей в этих комплексах окончательно не выяснен.

Выдвинуто предположение [114, 115] об электростатическом взаимодействии, обусловленном поляризацией одного компонента другим (полярная молекула нитросоединения влияет на неполярную молекулу углеводорода) Эта точка зрения подтверждается значительными межатомными расстояниями (3,0—3,5 А), определенными с помощью рентгеноструктурного анализа [116] Продукт присоединения легко образуется и распадается при действии соответствующих растворителей [117] Установлено, что при действии нуклеофильных агентов продукты взаимодействия ароматических нитросоединений с ароматическими аминами и углеводородами имеют строение комплексов с переносом заряда (π-комплексы), в которых происходит частичный перенос π-электрона от молекулы донора к нитросоединению [118]

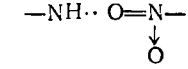
Вейсс [119] на основании небольшой проводимости предположил ионное строение комплекса, образованного переносом электронов от углеводорода (донор А) к полинитросоединению (акцептор Б), согласно схеме реакции

$$A + B \rightleftarrows A^+B^-$$

Изучение эмиссионного и УФ-спектров [120—126] тринитробензола с ароматическими углеводородами подтверждает механизм переноса Многочисленные определения значений магнитной чувствительности [127, 128], энергии связи [129], теплоты образования [130], криоскопической окиснанты [131], растворимости [132], теплоты образования [115—133] также согласуются с ионным строением комплекса

Льюис с соавторами [134, 135] предположили аналогичный механизм взаимодействия полинитросоединений с аминами Однако Кросс [136] считает, что

в данном случае продукт присоединения образуется посредством водородных связей



Миллер с соавторами [137] на основании УФ- и видимого спектров показали, что при образовании комплекса из 1,3,5-тринитробензола с аминами переноса протона не происходит, а в случае тринитротолуола или тринитро-м-ксилола происходит перенос протона и электрона.

Большое значение при образовании комплексов имеет стерический фактор. Исследования рентгеноструктурного анализа [116] показали, что образование комплекса с некопланарными молекулами затруднено; например, копланарная молекула 2-фенилнафталина образует пикрат, в то время как его некопланарный изомер 1-фенилнафталин пикрата не образует.

Токсичность

Все ароматические нитросоединения токсичны. Они вредно действуют на нервную систему и главным образом на кровь, нарушая снабжение организма кислородом. Некоторые нитросоединения (например, динитрохлорбензол) вызывают кожные заболевания (дерматиты). Степень вредного действия различных нитросоединений неодинакова. В общем случае токсичность понижается с увеличением числа нитрогрупп, а при одном и том же числе нитрогрупп при наличии в ядре метильных или сульфогрупп отравляющее действие снижается. Например, динитробензол более токсичен, чем динитротолуол или динитроксилол.

Характерными признаками отравления ароматическими нитросоединениями являются головокружение, головная боль. Отравление происходит через кожу и дыхательные пути вследствие летучести нитросоединений. Средствами первой помощи при отравлении являются хинин и кислород [138].

ЛИТЕРАТУРА

1 Llewellyn F J, J Chem Soc. (London), **1947**, 881, Trotter J, Tetrahedron, 8, 13 (1960).
2 Archer E M, Proc. Roy Soc, 188A, 51 (1946); Huang H H, Ng S C, J Chem Soc. (London), Ser B, **1968**, 582, Kamlet M J, Hoffsommer J. C, Adolph H G, J Am Chem Soc, **84**, 3925 (1962); J Org. Chem, 30, 2864 (1965)
3 Беллами Л, Инфракрасные спектры сложных молекул, ИЛ, 1963
4 Yates K, Thompson A, Canad J Chem, 45, 2997 (1967); Dolcib D, Iskander Y, J Chem Soc (London), Ser B, **1967**, 1154
5 Fischer O, Hepp E, Ber, **26**, 2231 (1893), Лукашевич В О, Успехи химии, 17, 692 (1948).

6 Molard L, Mém poudres, **40**, 13 (1958); пат США 2669584, С А, **49**, 3246 (1955)
7 Brown W, Reagan H, J Am. Chem Soc, **69**, 1032 (1947).
8 Авт свид СССР 215924, 1968; Бюлл изобр, № 14 (1968)
9. Severin Th, Schmitz R, Chem Ber, **95**, 1417 (1962).
10 Kaplan L A, J Am Chem Soc, **86**, 740 (1964)
11 Severin Th, Adam M, Chem Ber, **96**, 448 (1963)
12 Severin Th, Schmitz R, Chem Ber, 96, 3081 (1963).
13 Buncel E, Russell K, Wood J, Coll Czech Chem. Comm, **1968**, 252, Гитис С С, Львович И Г., ЖОХ, **34**, 2250 (1964); Гитис С. С, Ж орг хим, **1**, 898 (1965).
14 Treffers H P, Hammett L P, J Am Chem Soc, **59**, 1708 (1937); Gillespie R J, J Chem Soc (London), **1950**, 2542
15 Masson I, J Chem Soc (London), **1931**, 3200
16 Gillespie R J, Millen D J, Quart. Rev. Chem Soc, 2, 277 (1948)
17 Hammett L P, Chapman R P, J Am Chem Soc, **56**, 1282 (1934)
18 Klough A, Savage W, van Marl D, Chem Met Eng, **23**, 666 (1920)
19 Hammon G S, Modic F J, J. Am Chem Soc, **75**, 1385 (1953).
20 Liler M, Hydrogen Bonding (ed. D Hedzi, H W Thompson), London, 1959, p 519, Liler M, Kosanovic D, там же, p 529
21 Qvist W, Acta Acad Aboensis, Math. Phys, **19**, 1, 4, 5 (1953); **20**, 6 (1955)
22 Wohl A, Ape W, Ber, **34**, 2442 (1901), Пушкарева З В Агибацова Г. И, ЖОХ, **8**, 151 (1938); Черпетский В. П, Киприанов А И, ЖОХ, **23**, 1743 (1953)
23 Muth Ch, Ellers J, Folmers O, J Am Chem Soc, **79**, 6500 (1957)
24 Turpin G S, J. Chem. Soc, **59**, 772 (1891); Angeletti A., Brambilla B, Gazz chim ital, **60**, 967 (1930)
25 Janzen E G, J Am Chem Soc, **87**, 3531 (1965); Fields E, Meyerson S, J Am Chem Soc., **89**, 724, 3224 (1967); J. Org Chem, **32**, 3114 (1967)
26 Словецкий В. И, Файнзильбер А А, Изв. АН СССР, сер хим, № 8, 1488 (1966)
27 Franklin E C, Kraus C A, J Am Chem Soc, **27**, 191 (1905); Briegleb G, Liptay W, Cautner M, Z phys Chem. (Frankfurt), **26**, 55 (1960).
28 Servis K L, J Am Chem Soc, **89**, 1508 (1967).
29 Miller P E, Wynne-Jones W F, J Chem Soc (London), **1961**, 4886
30 Russell G A, Janzen E G, J Am Chem Soc, 84, 4153 (1962)
31 Bunce E, Norris A, Proudlock W, Canad J. Chem, **46**, 2759 (1968)
32 Norris A R, Canad J Chem, **45**, 175 (1967)
33 Caldin E F, Long G, Proc Roy Soc, **A228**, 263 (1955).
34 Парини В П, Успехи химии, **31**, 822 (1962)
35 Jurinski N B, de Maine P A, J Am Chem Soc, **86**, 3217 (1961)
36 Beckwith A, Miller J, Leahy G, J Chem Soc (London), **1952**, 3552, Bevan C, Hirst J, Okafor E, J Chem Soc (London), прилож **1964**, 6248, Carra S, Raimondi M, Simonetta M, Tetrahedron, **22**, 2673 (1966)
37. Hammon G S, Parks L R, J Am Chem Soc, **77**, 340 (1955)
38 Fierens P, Halleux A, Bull Soc chim Belg, **64**, 717 (1955).
39 Bunnett J F, Randall J J, J Am Chem Soc, **80**, 6020 (1958); Пономаренко А А, Шиндель Р Е, Ж орг хим, 2, 1450 (1966)
40 Ross S D, J Am Chem Soc, **80**, 3519 (1958); Liotta Ch, Karelitz R L, J. Org Chem, **32**, 3090 (1967)
41 Reinheimer J, Kieffer W, Frey S, Barr E, Cochrane J, J Am Chem Soc, **80**, 164 (1958), Reinheimer J D, Bunnett J F, J Am Chem Soc, **81**, 315 (1959), Rochester C H, J Chem Soc (London) Ser B, **1967**, 1076, Bevan C W. L., Emokpal T. A, Hirst J, J Chem Soc (London), Ser. B, **1968**, 238.

42 Sachs R, Kempp R, Ber, **35**, 1224 (1902)
43 Krohnke F, Gross K F, Chem Ber, **92**, 22 (1959).
44 Пораи-Кошиц А Е, Чижевская И И ЖОХ, **26**, 842 (1956).
45 Shipp K G, Kaplan L. A, J Org. Chem, **31**, 857 (1966).
46 Shipp K G, J Org Chem, **29**, 2620 (1964), Glarum S. H, Marshall J H, J. Chem Phys., **41**, 2182 (1964), Grampton M R, Gold V., J Chem Soc (London), Ser B, **1966**, 893
47 Збарский В Л, Шутов Г М, Жилин В Ф, Орлова Е Ю, Ж орг хим, **4**, 1970 (1968)
48 Buncel E, Norris A, Russell K, Quart Rev Chem Soc, **23**, 123 (1968)
49 Современные проблемы физической органической химии, Изд «Мир», 1967, стр 33
50 Schaal R, J. Phys Chem, **59**, 684 (1955).
51. Miller R E, Wynne-Jones W. F, J Chem Soc. (London), **1959**, 2375
52 Buncel E, Zabel A, J Am Chem Soc, **89**, 3082 (1967)
53 Buncel E, Simons E, Coll Czech Chem Comm, **1967**, 771
54 Kilmer E E, J Spacecraft a Rockets, **5**, 1216 (1968)
55 Muraour H, Bull Soc chim France, **35**, 367 (1924)
56 Arnold Z, Coll Czech Chem Comm, **27**, 2886 (1962)
57 Schardonnens L., Heinrich P, Helv Chim Acta, **22**, 147 (1939)
58 Vender V, Gazz chim ital, **45**, 11, 97 (1915)
59 Thiele J, Escals K, Ber., **34**, 2842 (1901)
60 Sauermilch W, Explosivstoffe, **8**, 261 (1960)
61 Sachs F, Kempf R, Ber, **35**, 224 (1902).
62 Boer Th J, van Velzen I. C, Rec. trav. chim, **78**, 947 (1959)
63 Перекалин В В, Полянская А С, ДАН СССР, **112**, 441 (1957)
64 Schultz G, Ganguli K, Ber, **58**, 702 (1925); Letsinger R L, Wubbels G G, J Am Chem Soc, **88**, 5041 (1966)
65 Pavlik M M, Chim et ind, **29**, 6-bis, 245 (1933), Letsinger R L, Ramsay O B, McCain J H, J Am Chem Soc, **87**, 2945 (1965)
66 Wettermark G, Ricci R, J Chem Phys, **39**, 1218 (1963)
67 Stenbery V, Holter D, J Org Chem, **29**, 3420 (1964).
68 Piria R, Analyst, **78**, 31 (1851)
69 Vrba Z, Alan Z Y, Coll. Czech Chem Comm, **33**, 431 (1968)
70 Smolenski D Pilucinski I, Zeszyty naukowe politechniki wroslawskiej Chemia, **6**, 31, 15 (1959)
71 Adeniran M, Bevan C, Hirst J, J Chem Soc (London), **1963**, 5868
72 Богданов С В, Хейфиц С А, ЖОХ, **7**, 911 (1937)
73 Crampton M R, J Chem Soc (London) Ser B, **1967**, 1341
74 Henry R H, J Org Chem, **27**, 2637 (1962)
75 Meisenheimer J, Ann, **323**, 214 (1902), Schaal R, Latour J, Bull Soc chim France, № 9, 2177 (1964); Gold V, Rochester C, J Chem Soc (London), **1964**, 1687, Rochester C, J Chem Soc (London), **1965**, 2104
76 Meisenheimer J, Witte K, Ber, **36**, 4164 (1903), Byrne W E Fendler E J, Fendler J H, Griffin C E, J Org Chem, **32**, 2506 (1967)
77 Meisenheimer J, Patzig E, Ber, **39**, 2533 (1906)· Savoil J, Brassard P, Canad J Chem, **47**, 729 (1968)
78 Qvist W, Lindroos G, Acta Acad Aboensis, Math Phys., **20**, 6 (1955), Crampton M, Gold V, J Chem Soc (London), **1964**, 4293, Caveng P, Zollinger P, Helv Chim Acta, **50**, 848, 861, 866 (1967). Servis K, J Am Chem. Soc, **89**, 1508 (1967), Foster R, Fyfe C Tetrahedron, **21**, 3363 (1965), **23**, 227 (1967)
79 Гитис С С и др, ЖОХ, **29**, 2983 (1959); **30**, 3810 (1960), ДАН СССР, **144**, 785 (1962), Foster R, Nature, **175**, 746 (1955); Foster R, Mackie R, Tetrahedron, **18**, 161 (1962); Pollitt R J, Saunders B C, J. Chem Soc (London), **1965**, 4615.

80 Гитис С С, Глаз А И, ЖОХ, 27, 1897 (1957); 32, 2803 (1962), Гитис С С, Каминскии А Я, ЖОХ, 33, 3297 (1963); Ж орг хим, 4, 504 (1968), Grampton M, Gold V., J Chem Soc (London), Ser B, 1966, 498, Foster R, Mackie R, Tetrahedron, 19, 691 (1963)
81 Ainscovyhi J B, Caldin E F., J. Chem Soc. (London), 1956, 2528, 2540, 2546, Fendler J H, Fendler E. J, Burne W E, Griffin C.E, J Org Chem, 33, 977 (1968)
82. Wohl A, Ber, 32, 3486 (1899); Forbes E J, Gregory M J, J. Chem. Soc (London), Ser B, 1968, 207.
83 Hepp P, Ber, 13, 2346 (1880); Апп, 215, 344 (1882)
84 Stein G, Weiss J, J. Chem Soc. (London), 1949, 3245, 1951, 3265, 3275, Matthews R W, Sangster D F, J Phys Chem, 71, 4056 (1967)
85 Janovsky J. V, Erb L, Ber, 19, 2156 (1886); Janovsky J V, Ber, 24, 971 (1891).
86 Reitzenstein F., Stamm B, J prakt Chem, [2], 81, 167 (1910); Foster R, Thomson T, Trans Faraday Soc., 59, № 2, 296 (1963); Foster R, Mackie R, Tetrahedron, 19, 691 (1963).
87 Bost R, Nicholson F, Ind Eng Chem, Anal. Ed, 7, 190 (1935); Buck P, Angew. Chem, 81, № 4, 136 (1969)
88 Nisida S, Bull Inst. Phys Chem Res. (Tokyo), 20, 20 (1941), C A, 35, 7320 (1941), Гитис С С и др, Ж орг. хим, 2, 1811, 1816 (1966), 4, 484 (1968), ЖОХ, 34, 3743 (1964).
89 Canback T, Svensk. Kem Tidskr, 58, 101 (1946); C A, 40, 6060 (1946); Foster R, Mackie R., Tetrahedron, 18, 1131 (1962); Kimura M, Kawata M, Nakadate M, Chem a Ind, 51, 2065 (1965); Newlands M, Wild F, J Chem Soc (London), 1956, 3686
90 Каминский А Я, Гитис С С, Ж орг хим, 4, 1826 (1968).
91 Urbanski T, Kwiatkowska S, Kutkiewicz W. Bull Acad Polon Sci, Ser chim, 7, 397 (1959); Foster R, Fyfe C., Tetrahedron. 22, 1831 (1966)
92 Ishidate M, Sakaguchi T, J Pharm Soc. Japan, 70, 444 (1950).
93 Brockmann H, Meyer E, Chem Ber, 87, 81 (1954)
94 Fieser L F, Clapp R C, Daudt W H, J Am. Chem Soc, 64, 2052 (1942)
95 Inamoto N, Simamura O, J. Org Chem, 23, 408 (1958).
96 Jackson R A, Waters W. A, Watson D H, Chem a Ind 1959, 47
97 Beckwith A L, Waters W. A, J. Chem. Soc (London), 1957, 1001
98 Bartlett P, Kwart H, J Am Chem. Soc, 72, 1051 (1950), 74, 3959 (1952).
99 Hammond G H, Bartlett P D, J Polymer Sci, 6, 617 (1951)
100 Kice J L, J Am Chem Soc, 76, 6274 (1954)
101 Ihrig J L, Wong R K, J Polymer Sci, 33, 457 (1958)
102 Bevington J C, Ghanem N A, J Chem Soc (London), 1959, 2071.
103 Hey D H, Grieve W S, J Chem Soc (London), 1934, 1797.
104 Hey D H, J Chem Soc (London), 1934, 1966
105 Hey D H, Misra G S, Faraday Soc Disc, 2, 279 (1947)
106 Blomquist A T., Johnson J R, Sykes II I, J Am Chem Soc, 65, 2446 (1943).
107 Hathway D E, Flett M S, Trans Faraday Soc, 45, 818 (1949); Гранжеи В. А и др, Ж прикл спектроскопии, 9, 407 (1968), Луцкий А Е и др, ЖОХ, 39, 645 (1969)
108 Dyall L K, Hambly A N, Chem a Ind, 1948, 262, Musso H, Chem. Ber, 95, 1711, 1722 (1962)
109 Urbanski T., Dabrowska U, Chem a. Ind, 1958, 1206
110. Dacons J C, Adolph H G, Kamlet M J, Tetrahedron, 19, № 6, 791, 801 (1963).
111. Hofmann A W, Ann, 139, 111 (1866)
112 Gardner J A. Fox F W, J. Chem Soc, 115, 1188 (1919).
113 Orton K. J, McKie P. V, J. Chem. Soc, 119, 29 (1921).

114 Briegleb G, Kembeltz J., Z physik. Chem, **27B**, 11 (1934).
115 Briegleb G., Z. physik. Chem, **31B**, 58 (1936)
116 Powell H, Huse G, Nature, **144**, 77 (1939), J Chem Soc (London), **1943**, 153, 435, Rapson W. S, Saunder D H, Stewart E. T, J. Chem Soc (London), **1946**, 1110
117. Taber D, Kosak A, J Org Chem, **21**, 257 (1956), Miller R E, Wynne-Jones W F, J Chem Soc. (London), **1959**, 2375, Thompson C C., Jr, Marne R. A, J Phys Chem., **69**, 2766 (1965); Полле Э Г, Ситникова Л М., Тропов Б. В, ЖОХ, **38**, 1864 (1968), Аникеев В. С, Полле Э Г, Ситникова Л М, Тропов Б В, ЖОХ, **38**, 1382 (1968).
118 Lepley A R, J Am. Chem Soc., **84**, 3577 (1962); Foster R, Mackie R., J Chem. Soc. (London), **1962**, 3843; Tetrahedron, **18**, 1131 (1962), Dewar M J, Lepley A. R., J Am. Chem Soc, **83**, 4560 (1961), Russel G A, Janzen E. G, J Am Chem Soc, **89**, 300 (1967)
119. Weiss J., J Chem. Soc. (London), **1942**, 245, **1943**, 462, **1944**, 464
120. Reid C., J Chem. Phys, **20**, 1212 (1952); Foster R, J Chem Soc (London), **1960**, 1075
121 Bier A, Ketebaar J, Rec. trav. chim, **73**, 264 (1954), Buncel E, Norris A, Proudlock W, Canad. J Chem, **46**, 2759 (1968); Рыжова Г. Л, Рубцова Т. А, Васильева Н А, ЖОХ, **36**, 2031 (1966)
122 Bier A, Rec. trav. chim., **75**, 866 (1956)
123. Czekalla J., Briegleb G, Herre W, Glieer R, Z Elektrochem, **61**, 537 (1957)
124 McGlynn S P, Bogus J D, J Am Chem Soc, **80**, 5096 (1958)
125 Kasha M, Trans Faraday Soc, **46**, 14 (1950)
126 Friedel R, Orchin M, Ultraviolet Spectra of Aromatic Compounds, New York, 1951, Blacke J A, Evans M J B, Russell K E, Canad J Chem, **44**, 119 (1966); Городинский В А, Теор и эксперим химия, **4**, 138 (1968)
127. Le Fèvre R J W, Trans Faraday Soc, **33**, 210 (1937).
128 Baddar F. G, Mikhail H, J Chem Soc (London), **1944**, 590, **1949**, 2927
129 Buehler C A, Alexander C R, Stratton G, J Am. Chem. Soc., **53**, 4094 (1931)
130 Bronsted J N, Z phys Chem, **78**, 284 (1911).
131 Brown F. S, J Chem Soc, **127**, 345 (1925).
132 Moore T, Shepherd F, Goodall E., J. Chem. Soc (London), **1931**, 1447
133 Ross S D, Lades M. M, J Am Chem Soc, **77**, 4916 (1955)
134 Lewis G N, Seaborg G. T, J Am Chem Soc., **67**, 2122 (1945); Parihar D B, Sharma S P, Verma K K, J. Chromatogr, **31**, 120 (1967).
135 Farr J D, Bard C C, Wheland E. W, J. Am. Chem Soc, **71**, 2013 (1949).
136 Kross R. D, Fassel V. A, J. Am Chem Soc, **79**, 38 (1957)
137 Miller R E, Wynne-Jones W F, J Chem Soc (London), **1959**, 2375, Тропов Б В, Полле Э Г., ЖОХ, **37**, 2444 (1967), Аникеев В С, Полле Э Г, Тропов Б. В, ЖОХ, **38**, 1127 (1968)
138 Leclere E, Devlaminek F, Bull Centr Belge étude et doclaux, **14**, 246 (1951); С. А, **46**, 21, 10507 (1952); Mayor L, Pacseri J., Falus V., Népégészegugu, **33**, № 1, 22 (1953); Charry R, Mem poudres, **37**, 351 (1955), С. А, **50**, 17451 (1956); Лазарев Н В, Химически вредные вещества в промышленности, ч. 1, Госхимиздат, 1951.

ГЛАВА 3

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ НИТРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Реакция нитрования ароматических соединений была открыта в 1834 г. Митчерлихом, получившим нитробензол действием азотной кислоты на бензол. Практическое же значение она приобрела в производстве искусственных красителей после открытия знаменитым русским химиком Н. Н. Зининым реакции восстановления нитробензола в анилин (1842 г.). Последний, как известно, является одним из основных исходных продуктов при производстве красителей.

С 1842 г. нитрованием фенола получали пикриновую кислоту, применявшуюся до 1885 г. в качестве красителя для шелка и шерсти, а с 1885 г. — как бризантное взрывчатое вещество. С этого времени в промышленности стали готовить также и другие полинитропроизводные ароматических углеводородов для использования их в качестве взрывчатых веществ. Таким образом, с возникновением промышленности искусственных красителей и промышленности бризантных взрывчатых веществ реакция нитрования получила чрезвычайно важное практическое значение.

В настоящее время реакция нитрования ароматических соединений применяется очень широко, и не только для приготовления взрывчатых веществ, где она является основным этапом синтеза. Обычно воздействуют на соответствующие ароматические соединения различными реагентами при определенных условиях. Выбор этих реагентов и условий определяется многими факторами. Для промышленности наиболее важными являются безопасность производства и экономические показатели.

МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА НИТРОВАНИЯ

Научное управление промышленностью в будущем будет базироваться на вычислительной технике. Большие масштабы производства взрывчатых веществ и его опасность ставят эту задачу уже сейчас. Использование вычислительной техники для управления технологическими процессами возможно лишь при наличии кинетических уравнений этих процессов, точность которых определяется правильностью представлений о механизме реакций. Особенно важным в практическом отношении методом получения взрывчатых веществ класса нитросоединений, производство которых имеет наибольшие масштабы, является реакция нитрования — наиболее опасная стадия синтеза.

Современные представления об этой реакции и кинетика ее в гетерогенных условиях (имеющих место в заводской практике)

позволяют подойти к более углубленному изучению и количественному описанию этого процесса.

Известно, что суммарные химические уравнения не отображают действительного хода реакций, а характеризуют лишь начальное и конечное состояния системы. Изучение действительного хода реально наблюдаемых процессов, их механизма имеет не только познавательный интерес, но и практическое значение, так как позволяет найти пути увеличения скорости реакции и выхода нужных продуктов.

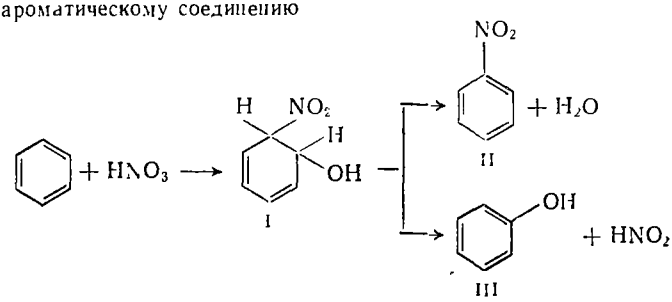
Теоретическое исследование процесса нитрования может помочь разрешению ряда технологических трудностей и обеспечить управление этими процессами, исходя из соображений рентабельности и безопасности производства.

В течение длительного времени механизм нитрования ароматических соединений, так же как и других реакций замещения, изучался вне связи со строением реагирующих компонентов и без учета реакций и равновесий, предшествующих нитрованию. Лишь в последние годы изучение указанных реакций позволило представить стройный механизм нитрования, достаточно хорошо объясняющий фактический материал, полученный исследованием этого процесса.

При изложении современных взглядов на механизм нитрования ароматических соединений кратко описаны и старые теории для того, чтобы можно было получить наиболее полное представление о современном состоянии вопроса и о его развитии. Это дает материал для понимания и правильной оценки современных теорий.

Реакция нитрования азотной кислотой и особенно ее смесью с серной кислотой имеет большое практическое значение. Поэтому многие ученые пытались раскрыть механизм этой реакции. Противоречивость высказанных суждений свидетельствует о сложности вопроса.

В 1887 г. Армстронг высказал предположение, что реакция нитрования идет через промежуточную стадию — присоединение азотной кислоты по двойной связи к ароматическому соединению



Более детально эта теория была разработана Голлеманом и затем Вилландом [1], проводившим аналогию между продуктами присоединения азотной кислоты к непредельным углеводородам, нафталину и антрацену. Наметкин [2] и

Тронов [3] возразили против механизма Армстронга — Виланда, справедливо считая, что предполагаемый промежуточный продукт (I) склонен к различным реакциям окисления и, в меньшей степени к распаду на ароматическое нитросоединение и воду. Поэтому гладкое превращение ненасыщенного нитроспирта в нитробензол практически невероятно Последующие работы показали ошибочность экспериментальных данных, на которых основывался механизм Армстронга — Виланда [4—6]

Наметкин [2] предположил, что нитрование идет через образование промежуточного продукта путем присоединения углеводорода к азотной кислоте. Промежуточный продукт при этом сохраняет ароматический характер

Тронов [3] в дополнение к этому механизму высказал предположение об участии в реакции двух молекул азотной кислоты, возможно связанных в комплекс Топчиев [7] подтвердил правильность экспериментальных результатов Тронова Авторы указанных работ считали, что в этом процессе участвуют молекулы азотной кислоты, но не учитывали возможность превращения ее под влиянием среды, в которой протекает реакция

Марковников [8] впервые объяснил более сильный нитрующий эффект серно-азотных кислотных смесей по сравнению с чистой азотной кислотой взаимодействием серной кислоты с азотной по схеме, приводящей к образованию нитросерной кислоты

$$HNO_3 + H_2SO_4 \rightleftarrows HOSO_2ONO_2 + H_2O$$

которая, по мнению Марковникова, является активным нитрующим агентом Как мы увидим ниже, он был близок к истине

Влияние на состояние азотной кислоты серной кислоты как среды при реакции нитрования систематически исследовал Сапожников [9] Им были определены плотность, давление паров и электропроводность различных составов серно-азотных смесей Полученные результаты позволили Сапожникову выявить интересные закономерности между физико-химическими свойствами изучаемых смесей и их нитрующим эффектом

Влияние серной кислоты на состояние азотной кислоты Сапожников рассматривал с позиции дегидратации, полагая, что H_2SO_4 разрушает гидраты $HNO_3 \cdot H_2O$, освобождая из них чистую HNO_3, являющуюся активным нитрующим агентом

Позже, когда Ганч обнаружил амфотерность азотной кислоты [10], Фармер [11] на основании этой работы развил теорию Сапожникова, предположив, что нитрующим эффектом обладает псевдоформа азотной кислоты, в которую она переходит при действии серной кислоты Аналогичные взгляды на механизм нитрования азотной кислоты в присутствии H_2SO_4 высказывали и другие исследователи [12, 13]

Современные представления о реакции нитрования ароматических соединений увязываются с предшествующим ей процессом образования нитрующего агента. Физико-химический анализ азотной кислоты или ее смесей показывает наличие в них сложной системы взаимных превращений молекул и ионов, среди которых находится основной нитрующий агент — ион NO_2^+.

Строение азотной кислоты

Криоскопические исследования и изучение электропроводности чистой азотной кислоты и смесей азотной и серной кислот, проведенные Ганчем [10], показали, что азотная кислота способна к диссоциации на ионы и в отсутствие воды.

На основании этих работ Ганч высказал предположение об амфотерности азотной кислоты: в концентрированной азотной

кислоте взаимодействуют две молекулы азотной кислоты, одна из которых выполняет роль кислоты, а другая — основания [10]

$$2HNO_3 \rightleftharpoons NO_3^- + H_2NO_3^+$$

Водная азотная кислота имеет строение соли: $[H_3O]^+[NO_3]^-$.

В присутствии более сильной кислоты азотная кислота функционирует только как основание:

$$HNO_3 + H_2SO_4 \rightleftharpoons H_2NO_3^+ + HSO_4^-$$

Правильность представления Ганча была подтверждена Усановичем [14] Он изучал электропроводность смесей, одним из компонентов которых является азотная кислота. Было показано, что HNO_3 образует соединение с сильными кислотами H_2SO_4, CCl_3COOH и слабыми кислотами, но не реагирует с $CHCl_2COOH$ и $CH_2ClCOOH$. В первом случае она является основанием и присоединяет протон, образуя катион $H_2NO_3^{2+}$, названный нитроцидий-ионом. В уксусной кислоте азотная кислота распадается на обычные ионы H^+ и NO_3^-.

В настоящее время доказано, что азотная кислота в зависимости от концентрации может находиться в различных формах; чистая безводная азотная кислота состоит из ионов и нейтральных молекул, возможно частично ассоциированных в димер за счет водородных связей (рис. 4) [15, 16]. Многочисленные исследования

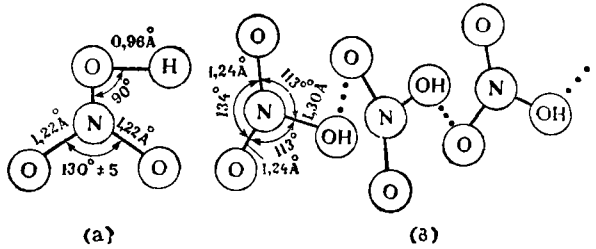


Рис. 4. Стереоструктура молекулы азотной кислоты:
а — длина связей и величина углов между ними в молекуле азотной кислоты, *б* — ассоциация азотной кислоты за счет водородных связей

указывают на наличие ассоциации между молекулами азотной кислоты за счет водородных связей [19—24].

Гиллеспи и Миллен [23] предложили еще одну форму ассоциации молекул азотной кислоты с помощью водородных связей, согласно которой атомы кислорода связаны водородными связями координационного тетраэдра, как в молекулах воды Считают, что эта форма лучше других объясняет способность азотной кислоты к диссоциации и учитывает малую основность нитрогруппы

Ионизация азотной кислоты, как показывают исследования УФ-спектров [25—28] и спектров комбинационного рассеяния [29,

30], происходит согласно следующим уравнениям * [31—38]

$$4HNO_3 \rightleftarrows NO_2^+ + NO_3^- \cdots HNO_3 + H_3O^+NO_3^-$$

$$3HNO_3 \rightleftarrows NO_2^+ + 2NO_3^- + H_3O^+$$

$$\downarrow\uparrow$$

$$N_2O_5$$

$$HNO_3 + HNO_3 \rightleftarrows H_2NO_3^+ + NO_3^-$$

$$H_2NO_3^+ \rightleftarrows NO_2^+ + H_2O$$

$$HNO_3 + H_2O \rightleftarrows H_2O \cdot HNO_3$$

которые приводят к образованию из азотной кислоты катионов нитрония NO_2^+ и нитроцидия $H_2NO_3^+$. Последний диссоциирует на NO_2^+ и H_2O.

Максимум абсорбции в УФ-спектре 302 нм соответствует нитрат-иону, а максимум 265 нм — нитроний иону; характеристические частоты в спектре комбинационного рассеяния для этих ионов 1050 и 1400 $см^{-1}$ соответственно

Для азотной кислоты обнаружена также частота 3400 $см^{-1}$, приписываемая молекулам азотной кислоты, связанным водородными связями, и частоты 2550, 2700 и 3150 $см^{-1}$, приписываемые гидратированным молекулам азотной кислоты [39]

Безводная азотная кислота содержит при 20 °С ~ 8% и при —40 °С 3,4% указанных выше продуктов диссоциации [34, 37] При добавлении воды азотная кислота образует вначале неионизированные комплексы состава $[H_2O][HNO_3]_2$ и $[H_2O][HNO_3]$, возникающие за счет водородных связей, затем диссоциация усиливается, при 8% воды ион NO_2^+ спектроскопически не обнаруживается [37].

Равновесие реакции диссоциации азотной кислоты по схеме

$$HNO_3 \rightleftarrows H^+ + NO_3^-$$

в маловодных растворах сдвинуто в сторону недиссоциированной кислоты

По мере добавления воды состояние HNO_3 изменяется Азотная кислота 50%-ная содержит уже только 5—10% недиссоциированных молекул. Более разбавленные растворы диссоциированы практически полностью [16, 35].

Аналогичные физико-химические методы были использованы для исследования строения и взаимных превращений серно-азотных кислотных смесей различной концентрации [37, 40, 41, 42, 43].

---

* Такая схема диссоциации азотной кислоты обусловлена ее амфотерностью, т е способностью отщеплять и связывать протон при этом одна молекула играет роль кислоты и отщепляет протон, тогда как другая играет роль основания и присоединяет протон.

В настоящее время установлено, что в тройной серно-азотной кислотной смеси происходит взаимодействие серной кислоты с водой (если последняя присутствует) и азотной кислотой по следующим уравнениям *

$$H_2O + H_2SO_4 \rightleftarrows H_3O^+ + HSO_4^- \quad (1)$$

$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \rightleftarrows NO_2^+ + 2HSO_4^- + H_3O^+ \quad (2)$$

согласно которым серная кислота как более сильная превращает азотную кислоту, реагирующую здесь как основание, в катион нитрония ** [31, 46, 47]. Причем в этих смесях нитроний-ион присутствует в большей концентрации, чем в чистой азотной кислоте.

Значительная электропроводность серно-азотных кислотных смесей, обнаруженная Сапожниковым [9] и подробно изученная другими исследователями [48—50], подтверждает образование ионов при растворении азотной кислоты в серной

При электролизе раствора азотной кислоты в олеуме наблюдается переход ее к катоду, следовательно, азотная кислота находится в таком растворе в виде катиона [41, 51].

Отсутствие свободной азотной кислоты в нитрующей смеси, содержащей менее 10% воды, и в безводной смеси подтверждается чрезвычайно низким давлением паров азотной кислоты над этой смесью [9, 41].

Определением снижения температуры замерзания 100%-ной серной и пиросерной кислот при добавлении азотной кислоты показано, что при этом на каждую молекулу азотной кислоты образуются четыре частицы (2) [41, 52—54]

При исследовании спектров комбинационного рассеяния света растворов азотной кислоты в серной кислоте обнаружены линии с частотой 1050 и 1400 $см^{-1}$ (аналогично спектру N_2O_5) [29, 39, 55] Линия 1400 $см^{-1}$ обнаруживается только в маловодных смесях и интенсивность ее уменьшается с увеличением содержания воды [29, 56] Как указано ранее (см стр 49), линия с частотой $\nu = 1400$ $см^{-1}$ принадлежит нитроний-катиону $O=\overset{+}{N}=O$ [41, 42] В инфракрасном спектре катион нитрония дает линию с частотой 2360 $см^{-1}$ [57, 58]

В настоящее время разработан метод количественного определения иона нитрония, основанный на измерении спектра комбинационного рассеяния [59] Найдено, что линия 1400 $см^{-1}$, отвечающая иону NO_2^+, полностью исчезает в азотной кислоте при содержании в ней воды 5—6%, а в ее смеси с серной кислотой — при значительно большем содержании воды [46, 60] Уменьшение содержания NO_2^+ с добавлением воды к серно-азотной кислотной смеси объясняется образованием при этом гидроксоний- и бисульфат-ионов (1), сдвигающих влево равновесную реакцию образования нитроний-катиона (2).

На основании измерения интенсивности линий с частотой 1400 $см^{-1}$ константа равновесия уравнения (2) определяется 30—42 Из кинетических данных значение константы равно 31—36 [61] Следовательно, при достаточном избытке серной кислоты и малом содержании воды азотная кислота практически полностью переходит в нитроний-катион (например, в 0,2 *М* растворе азотной кислоты в 98—100% серной кислоты) При растворении в 87% серной кислоте того же количества азотной кислоты в нитроний-катион переходит только 12,7% азотной кислоты [46]

---

* Оба уравнения являются типичным примером переноса протона, или протолитическими реакциями.

** Роль серной кислоты в данной реакции могут играть и другие сильные кислоты, например хлорная, селеновая, а также BF_3 и HF [35, 44, 45].

Из данных табл. 1 видно, что с увеличением содержания азотной кислоты в смеси степень превращения ее в нитроний-катион уменьшается (рис. 5) [23].

Таблица 1

Степень превращения HNO_3 в NO_2^+ в серно-азотной кислотной смеси [58]

Степень превращения	Состав смеси H_2SO_4 HNO_3, %								
	95 : 5	90 : 10	85 : 15	80 : 20	60 : 40	40 : 60	20 : 80	10 : 90	0 : 100
Количество HNO_3, превращенной в NO_2^+, %	100	100	80	62,5	8,8	16,7	9,8	5,9	1
Количество NO_2^+, полученное из превращенной HNO_3, % . .	5	10	12	12,5	11,5	10	7,8	5,3	1

Грабовская и Винник на основании определения коэффициента распределения HNO_3 между дихлорэтаном и серной кислотой вычислили активность нитроний-иона для 1 *М* растворов HNO_3 в 71,7—94,5% водных растворах серной кислоты [62].

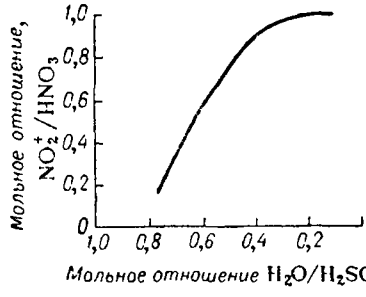


Рис. 5. Степень превращения HNO_3 в NO_2^+ в водной серно-азотной кислотной смеси.

Ингольду с соавторами [40] удалось выделить в кристаллическом виде пиросульфат * $[NO_2]^+[HS_2O_7]^-$ и перхлорат $[NO_2]^+[ClO_4]^-$ нитрония, а позже было получено более десятка различных солей нитрония [63], таких, как $[NO_2]_2^+[S_2O_7]^{--}$ $[NO_2]^+[Cl]^-$, $[NO_2]^+[BF_4]^-$ и т. п. [64, 65].

Соединения нитрония представляют собой белые кристаллические вещества с типичными свойствами солей **. Их ионное строение надежно установлено с помощью ИК спектров [57], спектров комбинационного рассеяния [35], рентгеноструктурного анализа [64, 66], а также термохимических измерений кристаллической решетки [40, 66]. Все они содержат линейный трехатомный катион $O{=}\overset{+}{N}{=}O$ с длиной связи по данным [57] — 1,1 А, а по данным [64] — 1,154 А.

В растворах соли нитрония диссоциированы и хорошо проводят электрический ток [65]. В таких растворителях, как нитрометан, они обнаруживают склонность к образованию ионных агрегатов. Особое место среди солей нитрония занимает азотный ангидрид. В твердом состоянии это ионное соединение — нитрат

---

* Кристаллический бисульфат нитрония $[NO_2]^+[HSO_4]^-$ выделить не удалось, по видимому, из-за наличия равновесия

$$2[NO_2]^+[HSO_4]^- \rightleftarrows [NO_2]^+[HS_2O_7]^- + HNO_3$$

** Температура плавления, например, $[NO_2]^+[HS_2O_7]^-$, $[NO_2]^+[ClO_4]^-$, $[NO_2]^+[BF_4]^-$ — 105, 135, 170 °С соответственно, все они плавятся с разложением.

нитрония [10] Поведение его в растворах зависит от ионизирующей способности растворителя. в азотной кислоте, например, он диссоциирован на ионы

$$N_2O_5 \rightleftarrows NO_2^+ + NO_3^-$$

а в четыреххлористом углероде, хлороформе, нитрометане и хлорокиси фосфора находится в виде ковалентно построенных молекул.

Механизм нитрования концентрированной азотной кислотой

Процесс нитрования ароматических соединений азотной кислотой является не только предметом теоретических исследований, но имеет широкое практическое применение. Образование нитросоединений по этой реакции сопровождается выделением воды

$$ArH + HNO_3 \rightleftarrows ArNO_2 + H_2O$$

которая, несмотря на необратимость реакции [67], снижает нитрующий эффект азотной кислоты, не позволяя ее полностью использовать для получения нитросоединения. Поэтому в производственном масштабе для поддержания высокой концентрации азотной кислоты либо ее берут с избытком, либо добавляют серную кислоту. Образующаяся вода может быть удалена в виде азеотропной смеси с нитруемым веществом или специально добавленным растворителем [68]. Предложено также вести нитрование ароматических соединений в паровой фазе [69].

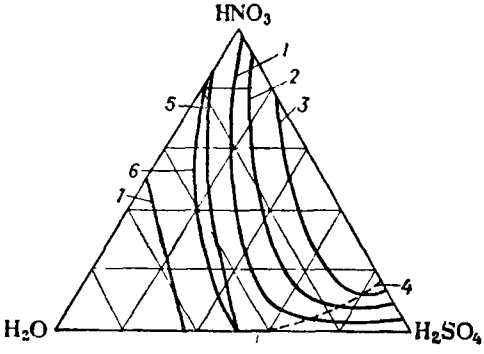


Рис 6. Концентрация нитроний-иона в смеси HNO_3—H_2SO_4—H_2O:

1—0,5 г-ион NO_2^+, *2*—1,0 г-ион NO_2^+, *3*—1,5 г-ион NO_2^+, *4*—HNO_3 спектроскопически не определяется, *5*—предел спектроскопического определения NO_2^+; *6*—предел нитрования $C_6H_4(NO_2)_2$, *7*—разбавленные кислоты

Присутствие в реакционной смеси воды ухудшает результат реакции, поскольку вода способствует протеканию обратного процесса образования нитроний-иона:

$$NO_2^+ + H_2O \rightleftarrows H_2NO_3^+ \overset{HSO_4^-}{\rightleftarrows} HNO_3 + H_2SO_4$$

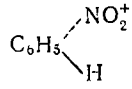
Последний, как теперь твердо установлено, является наиболее энергичным нитрующим агентом.

То, что нитроний-ион действительно участвует в реакции нитрования нитрующей смесью, подтверждается следующими фактами. В 90—95% серной кислоте скорость нитрования изменяется пропорционально концентрации NO_2^+ (рис. 6) [60].

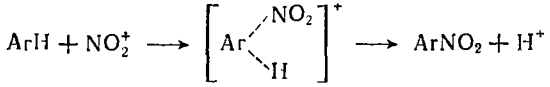
Концентрация нитроний-катиона в нитрующей смеси может быть значительно выше, чем в 100%-ной HNO_3 (см. табл. 1) и, по-видимому, этим объясняется повышенное нитрующее действие серно-азотной кислотной смеси по сравнению с азотной кислотой.

На примере нитрования 2,4-динитротолуола [61] дано кинетическое доказательство нитрующего действия иона NO_2^+, которое подтверждается наличием максимума скорости при нитровании в гомогенной среде для определенной концентрации серной кислоты.

Еще в 1941 г. Титов высказал предположение о возможности нитрования ароматических соединений ионом NO_2^+ [70]. Согласно этому предположению [5, 31, 71], образование нитропроизводных в концентрированной азотной кислоте происходит в результате взаимодействия молекул ароматического соединения с нитроний-ионом, дающим переходные комплексы типа



благодаря наличию координационно-ненасыщенного атома азота. Такой тип процесса, представляющий замещение водорода на нитрогруппу по схеме

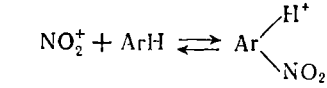


им назван нормальным нитрованием.

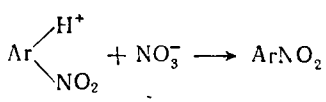
Ингольд [40, 72, 73, 74] рассматривает общую схему реакции нитрования ароматических соединений катионом нитрония как простую форму электрофильного замещения, которой предшествуют стадии протонирования (1) и образования NO_2^+ (2):

$$HNO_3 + HNO_3 \rightleftarrows H_2NO_3^+ + NO_3^- \text{ (быстро)} \qquad (1)$$

$$H_2NO_3^+ \rightleftarrows NO_2^+ + H_2O \text{ (медленно)} \qquad (2)$$



(медленно) (3)



(быстро) (4)

Таким образом, механизм нитрования рассматривается как двухстадийный процесс вне зависимости от природы растворителя, в котором он протекает, а скорость его определяется стадией образования промежуточного комплекса (3) или нитроний-иона (2).

Прямое доказательство этого механизма было получено при изучении влияния изотопного состава на скорость процесса нитрования.

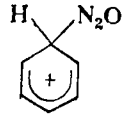
Установлено, что замена водорода в ароматических соединениях на дейтерий или тритий не влияет на скорость нитрования [75, 76, 77]*. Это доказывает, что отщепление протона от промежуточного комплекса не является ведущей стадией процесса, так как из-за различия в энергиях связи дейтерий должен замедлять реакцию в 3—12 раз, тритий — в 5—30 раз. Следовательно, разрыв связи С—Н в промежуточном комплексе энергетически настолько легок, что достаточно даже небольшого растяжения связи, чтобы промежуточное соединение перешло в конечный продукт [78].

Однако приведенная схема нитрования ароматических соединений еще встречает много возражений, а отсутствие изотопного эффекта не является строгим аргументом в пользу ступенчатого механизма реакции [79—82]; к тому же, например, при нитровании производных 1,3,5-трис-*трет*-бутилбензола изотопный эффект достигает 3,8 [72].

По поводу строения промежуточного комплекса при электрофильном замещении в бензоле или его производных на NO_2 также не существует определенного мнения. Согласно Титову, комплексообразование начинается за счет внедрения электрофильного атома нитрующего агента (в данном случае NO_2^+) в область π-электронов бензольного ядра. Связь при этом носит чисто электростатический характер

Образование комплекса сопровождается появлением окраски, устойчивость и глубина которой пропорциональна легкости нитрования соответствующего ароматического соединения ArH (в ряду бензол, толуол; нафталин, антрацен окраска комплексов изменяется от бесцветной до рубиново-красной).

Согласно Ингольду, в промежуточном комплексе электрофильный агент NO_2^+ связан с углеродом кольца двумя π-электронами ароматического кольца. Ароматическая система таким образом нарушается, и образуется система нитропентадиенил-катиона:

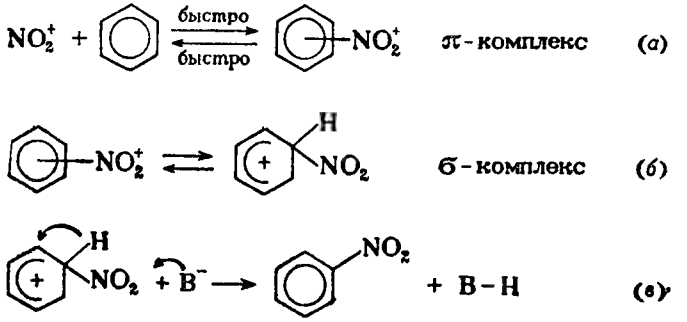


* Первичный кинетический изотопный эффект обусловлен тем, что С—Н-связь гораздо легче рвется, чем связь С—D при том же молекулярном окружении. Следовательно, если лимитирующей стадией является разрыв связи С—Н в переходном состоянии, то замена Н на D приводит к уменьшению скорости реакции ($k_H/k_D > 1$).

Происходящая при этом потеря энергии стабилизации частично компенсируется энергией образования новой C—N-связи группы NO_2 с атомом углерода и последующим общим сопряжением H и NO_2 с «оставшейся» сопряженной системой [83]. Косвенным доказательством этого механизма нитрования является наличие ступенчатого механизма других реакций ароматического электрофильного замещения, например азосочетания [80].

В настоящее время большинством исследователей принято, что электрофильное замещение в ароматическом соединении начинается с образования π-комплекса (а) (см. ниже), в котором электрофильный агент связывается со всем π-электронным секстетом ароматического ядра. π-Комплекс перегруппировывается затем в карбоний-ион, в котором электрофильный агент связан с определенным углеродным атомом (схема б), а положительный заряд делокализуется по всей остальной сопряженной системе.

Спектроскопическими исследованиями и методом меченых атомов было доказано, что это промежуточное соединение существует реально и имеет строение циклопентадиенат-катиона. Оно обозначается как σ-комплекс (ион бензолония, см. [84]). σ-Комплекс стабилизируется основанием, которое отрывает от него протон. Основанием (B) служит анион (схема б), возникающий при образовании электрофильного агента. Для нитрования эта схема выглядит следующим образом:



Самой медленной стадией процесса является превращение π-комплекса в σ-комплекс.

Промежуточное соединение, образующееся в ходе реакции, не обязательно должно быть стабильным настолько, чтобы его можно было выделить. Оно должно характеризоваться лишь каким-то минимумом на кривой потенциальной энергии как функции координаты реакции.

Энергетический профиль для реакции ароматического замещения можно представить следующим образом (рис 7) [77] *АБ* соответствует увеличению поляризации ароматической системы при образовании π-комплекса. Образование π-комплекса произойдет, если реагент очень активен, изменение энергии в этом случае пойдет по кривой *А'Б'*; затем по *ВГ* будет происходить превращение π-комплекса в σ-комплекс с повышением энергии вследствие потери энергии стабилизации ароматической системы. Кривые *ЖИ* и *ИК* указывают на аналогичные превращения на стадии отщепления протона. Линия *ДЕ* показывает

уровень энергии σ-комплекса Наивысшая энергия соответствует пересечению *ВГ* и *ДЕ* и лимитирует скорость всей реакции

Различие между π- и σ комплексами представляется как различие в степени возмущения ароматической системы π-электронов Можно предположить существование ряда взаимно превращающихся комплексов с постепенно увеличивающимся внедрением электрофильного агента в облако π-электронов ароматической системы, зависящее от электрофильности замещающего агента и основности субстрата

Мелландер [75] отмечает, что ароматическое π-электронное облако несимметрично в производных бензола Самая низкая электронная плотность — в центре бензольного кольца Поэтому вероятно, что акцептор в π-комплексе находится у периферийных атомов углерода, несущих наиболее высокую электронную плотность На этом основании Браун и Юнг [85] постулировали «локализованные π-комплексы» как промежуточные соединения с высокой энергией Дьюар считает, что геометрия π-комплекса зависит от природы свободной орбитали акцептора [86]

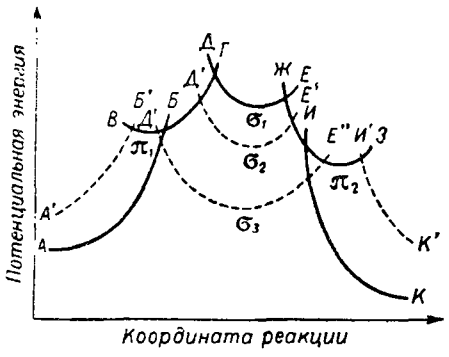


Рис 7 Энергетический профиль реакции ароматического замещения (π-комплекс внешний, σ-комплекс внутренний).

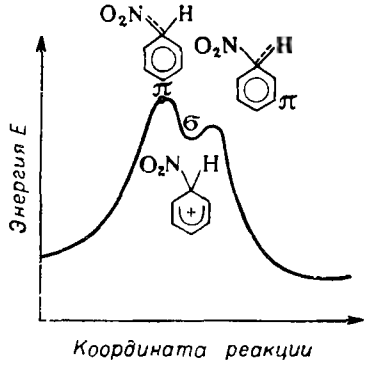


Рис. 8 Энергетический профиль реакции нитрования ароматических соединений.

Олах и Кун предположили, что максимальной энергией в энергетическом профиле реакции нитрования ароматических соединений солями нитрония обладает не σ-, а π-комплекс т е что в данном случае стадией, определяющей скорость в реакции замещения, является π-комплексообразование [87—89] Однако они подчеркивают, что разделение на отдельные энергетические максимумы, приводящие к разделению π- и σ-комплексов, не обязательно

Они обсудили возможность того, что при нитровании отдельные минимумы соответствующие некоторым промежуточным соединениям, могут не появляться и на профиле энергии будут находиться только два максимума (рис 8) Первый максимум будет соответствовать переходному состоянию, которое так рано появляется на координате реакции, что становится похожим на ориентированный π-комплекс Второй максимум соответствует отщеплению протона Первый максимум выше, чем второй, так как экспериментальные данные указывают на отсутствие изотопного эффекта Реакции с очень сильными электрофильными агентами имеют «ранние» переходные состояния, которые могут быть сходны с π-комплексами, это согласуется с точкой зрения Дьюара

Можно также думать, что эти реакции включают отдельные переходные состояния, одно из них соответствует образованию π-комплекса и определяет скорость реакции, а другое — образованию σ-комплекса и определяет характер продуктов реакции [90, 91] Возможность образования такого π-комплекса как лимитирующей стадии реакции обоснована для очень реакционноспособных субстратов

Браун [92] и Нагакура [93, 97] предлагают механизм реакции нитрования рассматривать с позиции переноса заряда Основанием для этого они считают наличие переноса положительного заряда от нитроний-катиона к ароматическому соединению в σ-комплексе. При этом π-комплексообразование рассматривается как чисто электростатическое взаимодействие

Однако еще до сих пор не ясна до конца роль всех факторов, которые определяют энергетические профили индивидуальных реакций замещения

Пути решения проблемы намечены в работах [80, 82—95]. При современных темпах развития квантовой химии и вычислительной техники можно надеяться, что теоретические расчеты и сопоставление их результатов с экспериментальными данными позволят сделать обоснованный выбор структуры активированного комплекса при нитровании Однако исследования такого рода [96—98] тормозятся отсутствием надежных методов учета влияния среды.

Серная кислота как высокополярный растворитель повышает скорость нитрования ароматических соединений по сравнению с чистой азотной кислотой за счет перевода последней в катион нитрония.

Однако согласно Титову [31] и Ингольду [99] положение осложняется тем, что серная кислота, являясь сильным донором протонов, может взаимодействовать с ароматическим соединением, давая комплексы, например $\left[C_6H_5N\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!\diagup O \\ \diagdown OH\end{matrix}\right]^+ [HSO_4]^-$. Подобные соединения нитруются значительно медленнее, чем исходные, вследствие резкого понижения в них электронной плотности. Именно с этой точки зрения Титов и Ингольд рассматривают причины понижения константы скорости нитрования многих соединений серноазотной кислотной смесью при увеличении крепости серной кислоты выше некоторого значения.

Величина скорости реакции нитрования определяется природой нитруемого соединения, способного реагировать не только с азотной, но и с серной кислотой. Реакция с серной кислотой в присутствии азотной протекает только при недостатке последней. Позже аналогичные взгляды были высказаны в работах [99—101].

Вильямс [102], подвергая критике теорию Ингольда, считает, что уменьшение скорости нитрования при переходе от 90- к 100%-ной H_2SO_4 в настощее время не может быть объяснено количественно.

Титов считает возможным проявление нитрующего действия также такими высокоэлектрофильными соединениями, как

$$NO_2—ONO_2,\quad NO_2—OSO_3H,\quad NO_2—O\begin{matrix}\diagup H \\ \diagdown BF_3\end{matrix};\quad NO_2—O\begin{matrix}\diagup R \\ \diagdown AlCl_3\end{matrix}\quad \text{и т. п.}$$

ввиду того, что состояние группы NO_2 в них близко к нитроний-катиону. Следовательно, активирующее действие таких добавок к азотной кислоте, как H_2SO_4, $AlCl_3$, BF_3 и т д, объясняется повышением степени электрофильности и координационной ненасыщенности атома азота нитрующих агентов указанного выше строения При диссоциации этих соединений возникает катион NO_2^+, обладающий максимальной активностью. Однако в чистом, несольватированном состоянии,

как полагает Титов, NO_2^+ может находиться только в газовой фазе. Активность же NO_2^+ в растворителях, в которых он образуется, зависит от степени и характера его сольватации [31].

Например, пониженную активность смеси азотной и фтористоводородной кислот Гитов объясняет глубокой сольватацией NO_2^+ фтористым водородом и фторид ионом вследствие малых размеров фторид иона. Исследования Даера [103] показали, что в пиросерной кислоте нитроний ион практически не сольватирован.

Менее ясен механизм нитрования ароматических соединений разбавленными серно-азотными смесями, в которых NO_2^+ не обнаруживается даже спектроскопически (составы таких смесей см. на рис. 8). Полагают [104, 105, 106], что при таких условиях нитрование идет посредством катиона NO^+.

Теория Титова позволяет объяснить возможность легкого нитрования ароматических соединений типа толуола разбавленными серно-азотными смесями, содержащими лишь незначительное количество NO_2^+. Вследствие высокой нуклеофильности указанных соединений и кислотно-основного характера образования катиона NO_2^+ убыль его из-за расхода на нитрование должна очень быстро возмещаться [60, 107, 108]. Кинетические исследования нитрования ароматических соединений разбавленными серно-азотными смесями подтверждают предположение Титова [108].

Механизм нитрования разбавленной азотной кислотой

Так как образование NO_2^+ идет по обратимой реакции по крайней мере пятого порядка, то концентрация его в водном растворе HNO_3 низка, благодаря чему скорость нитрования сильно зависит от концентрации азотной кислоты.

Поэтому, хотя выигрыш энергии при образовании переходного комплекса дает необходимые величины вследствие очень низкого значения потенциала электрона в NO_2^+, все же соединения типа нитробензола могут с заметной скоростью нитроваться только крепкой азотной кислотой.

Кислота средней концентрации нитрует с малой скоростью даже активные ароматические соединения. Бантон и Хоггеви [107] считают, что и в разбавленной азотной кислоте, в которой нитроний-ион спектроскопически не определяется [102], нитрование все же идет посредством нитроний-иона. Титов [5, 31, 70] показал, что нитрование разбавленной азотной кислотой (65%-ной HNO_3 и слабее) идет только в присутствии окислов азота. Такой тип нитрования Титов называет каталитическим. Молекулы азотной кислоты в этом случае служат источником двуокиси азота.

$$2HNO_3 + NO \longrightarrow 3NO_2 + H_2O$$

Побочные окислительные процессы приводят к увеличению концентрации окислов азота в процессе нитрования.

Механизм реакции Титов рассматривает с учетом влияния среды и других факторов на равновесие различных форм двуокиси азота.

$$\underset{\text{А}}{O_2NNO_2} \rightleftarrows \underset{\text{Б}}{2NO_2} \rightleftarrows \underset{\text{В}}{O{=}N{-}O{-}NO_2} \overset{HNO_3}{\rightleftarrows} \underset{\text{Г}}{ON^+ + NO_3^- \cdot HNO_3}$$

В полярной среде окислы имеют форму Г, а в неполярной А и Б При достаточной концентрации кислоты (полярная среда), а также невысоких температурах и концентрации окислов азота ароматическое соединение взаимодействует с нитрозил-катионом:

$$ArH + N{=}O^+ \longrightarrow \underset{H}{\overset{NO^+}{Ar}} \longrightarrow Ar{-}N{=}O + H^+$$

Разбавление водой понижает скорость каталитического нитрования, так как подавляется диссоциирующее действие азотной кислоты на N_2O_4. Аналогичное (но более сильное) действие вызывает добавка нитратов [73]. Титов полагает, что активность нитрозил-катиона должна повышаться при увеличении кислотности среды и уменьшаться в растворителях, обладающих основным характером, вследствие образования комплексов типа $O{=}N^+ \leftarrow OR_2$, в которых электрофильность азота будет понижена.

Превращение нитрозосоединений в нитросоединения также происходит только в присутствии окислов азота [70, 109].

Нитросоединения в условиях нитрования способны и к другим превращениям [70,109], важнейшим из которых является образование оксинитросоединений и диазосоединений.

Повышение скорости нитрования фенола, анилина и их производных при добавлении к азотной кислоте окислов азота Ингольд с соавторами [74, 110, 111] также объясняют участием окислов азота в реакции нитрования в виде иона нитрозония (NO^+). Они считают, что реакция идет в две стадии: вначале образуется нитрозосоединение, которое затем быстро окисляется азотной кислотой в нитросоединение. При этом HNO_3 переходит в HNO_2, необходимую для первой, медленно протекающей стадии реакции:

$$ArH + HNO_2 \xrightarrow{\text{медленно}} ArNO + H_2O$$

$$ArNO + HNO_3 \xrightarrow{\text{быстро}} ArNO_2 + HNO_2$$

Схема Титова подтверждается также и работой Блакалла [73], изучавшего кинетику нитрования *п*-хлоранизола азотной кислотой в среде уксусной кислоты Процесс, по видимому, катализируется окислами азота, на основании чего предполагается, что нитрующим агентом в этих условиях является ион нитрозония NO^+ и молекула димера двуокиси азота N_2O_4. Найдено, что первый действует в десять раз сильнее, чем второй

Область концентрации азотной кислоты, в которой происходит переход от каталитической реакции к нормальному нитрованию,

определяется природой ароматического соединения, концентрацией окислов азота и температурой. Очень активные ароматические соединения типа нафталина нитруются по каталитическому механизму с большой скоростью и до высокой концентрации кислоты (до 80% HNO_3). Ароматические соединения средней активности (например, бензол) нитруются окислами азота с очень малой скоростью и только в очень слабой азотной кислоте (10—20% HNO_3) [112].

Нитрозил-катион обладает значительно меньшей электрофильностью, чем нитроний-катион. Поэтому к нитрованию с высокой скоростью через промежуточное взаимодействие с ним способны лишь высоко электронодонорные соединения [70] с относительными потенциалами электрона 0,1 и выше (нафталин, антрацен, амины, фенолы). Вступление в ядро нитрогруппы должно сильно понижать потенциал электрона и соответственно скорость нитрования по каталитическому механизму.

При увеличении концентрации азотной кислоты перестает сказываться ускоряющее действие окислов азота и возрастает содержание в продукте реакции нитропроизводных, образующихся уже за счет катиона NO_2^+, т. е. без участия двуокиси азота [71, 112].

Скорость нитрования нитроний-катионом вследствие его высокой активности значительно меньше зависит от поляризуемости ароматических соединений.

Разбавленная азотная кислота, не содержащая окислов азота, не способна нитровать даже такие легконитруемые соединения, как нафталин.

Теоретические предпосылки проверялись Титовым экспериментально наряде продуктов. При обработке нафталина азотной кислотой (65% HNO_3) в присутствии окислов азота через несколько минут образовывалось до 90% мононитронафталина. В случае применения в тех же условиях азотной кислоты без окислов азота нафталин оставался без изменения [70].

В работах Бантона [107, 113] по обмену тяжелого кислорода воды с HNO_3 и по нитрованию толуола, нитрофенола и других ароматических соединений водной (70—85%) азотной кислотой (при 0 °С) показано, что в водной азотной кислоте концентрации ниже 70% обмен тяжелого кислорода воды с HNO_3 идет лишь в присутствии двуокиси азота [107, 113]. Выше этой концентрации обмен осуществляется и в отсутствие окислов азота. Скорость реакции обмена с повышением концентрации азотной кислоты быстро увеличивается. Скорость нитрования близка к скорости обмена. Авторы [107] считают реакцию обмена

$$H\overset{*}{O}H + HO\overset{\cdot\cdot}{N}O_2 \longrightarrow H\overset{*}{O}NO_2 + H_2O$$

подобной реакции нитрования. В разбавленной азотной кислоте нитрование идет через окислы азота, а в концентрированной азотной кислоте нитрующим агентом является катион нитрония.

Были изучены следующие реакции ($\overset{*}{O}$ — тяжелый кислород):

$$HNO_3 + H\overset{*}{N}O_3 \rightleftarrows H_2NO_3^+ + NO_3^- \qquad (1)$$

$$H_2NO_3^+ \rightleftarrows NO_2^+ + H_2O \qquad (2)$$

нитрование

$$NO_2^+ + ArH \longrightarrow ArNO_2 + H^+ \qquad (3)$$

обмен кислорода

$$NO_2^+ + H_2\overset{*}{O} \longrightarrow H_2N\overset{*}{O}_3^+ \qquad (4)$$

$$H_2N\overset{*}{O}_3^+ \rightleftharpoons HN\overset{*}{O}_3 + H^+ \qquad (5)$$

показывающие, что нитрование и обмен кислорода включают образование (2) и связывание (3, 4) катиона нитрония Реакции (5) и (4) конкурируют, предпочтительнее протекание реакции (4).

Кинетика нитрования

Нитрование в гомогенных условиях

Высокая растворяющая способность азотной кислоты по отношению к большинству органических соединений позволяет проводить нитрование в гомогенных условиях.

Кинетические измерения способствовали выяснению механизма реакции нитрования. При проведении нитрования бензола, толуола, этилбензола с большим избытком азотной кислоты (5 моль HNO_3 на 0,1 моль нитруемого соединения) было обнаружено, что скорость нитрования остается неизменной, пока все нитруемое соединение не прореагирует. Следовательно, реакция имеет нулевой порядок: $w = k_0$.

Величина константы скорости нитрования бензола, толуола и этилбензола в этих условиях одинакова и не зависит от концентрации нитруемого соединения [114].

При нитровании в инертном растворителе (уксусной кислоте или нитрометане) порядок реакции определяется природой нитруемого соединения. Нитрование достаточно реакционноспособных к электрофильному замещению ароматических соединений протекает практически с одинаковой скоростью и по нулевому порядку, а малореакционноспособных к таким замещениям — по первому порядку $w = k_1[ArH]$.

Нитрование ароматических соединений азотной кислотой, особенно в органических растворителях, ускоряется добавлением серной кислоты и замедляется диссоциирующими нитратами металлов и водой.

Ингольд [99] предполагает, что скорость нитрования зависит от предварительного процесса, на который влияет растворитель. Этим процессом он считает образование катиона нитрония путем разрыва связи в нитрацидий-ионе Ганча:

$$O_2N\overset{\cdot}{\text{—}}OH_2^+ \longrightarrow O_2N^+ + OH_2$$

Предположение об образовании NO_2^+ из $H_2NO_3^+$ основывается на факте увеличения скорости нитрования при добавлении более сильных кислот (H_2SO_4), способствующих превращению HNO_3 в $H_2NO_3^+$.

Таким образом, протон, присоединяющийся к молекуле азотной кислоты, поставляется либо самой азотной кислотой

$$HNO_3 + HNO_3 \overset{\text{быстро}}{\rightleftharpoons} H_2NO_3^+ + NO_3^-$$

$$H_2NO_3^+ \xrightarrow{\text{медленно}} NO_2^+ + H_2O$$

либо более сильной кислотой (H_2SO_4):

$$HNO_3 + H_2SO_4 \overset{\text{быстро}}{\rightleftharpoons} H_2NO_3^+ + HSO_4^-$$

$$H_2NO_3^+ \xrightarrow{\text{медленно}} NO_2^+ + H_2O$$

Вторым процессом при нитровании по Ингольду является процесс взаимодействия нитроний-катиона NO_2^+ с нитруемым ароматическим соединением.

$$NO_2^+ + ArH \xrightarrow{\text{медленно}} Ar\begin{matrix}H^+\\ \diagdown\\ NO_2\end{matrix}$$

$$Ar\begin{matrix}H^+\\ \diagdown\\ NO_2\end{matrix} + NO_3^- \xrightarrow{\text{быстро}} ArNO_2 + HNO_3$$

Если последнее малореакционноспособно, то общую скорость реакции задает скорость именно этого процесса и порядок становится первым по нитруемому соединению. При этом константа скорости первого порядка зависит от природы нитруемого соединения

Если же нитруемое соединение является высокореакционноспособным, то оно взаимодействует с катионом нитрония быстрее, чем происходит распад $H_2NO_3^+$, поэтому константа скорости реакции в этом случае не зависит от природы нитруемого соединения, а порядок реакции является нулевым. При нитровании малореакционноспособного соединения смесью азотной и серной кислот, в которой азотная кислота полностью превращена в нитроний-ион, скорость реакции оказывается пропорциональной также и концентрации иона NO_2^+ (которая в данном случае равна концентрации азотной кислоты) Реакция имеет второй порядок: $w = k_2[ArH] \cdot [NO_2^+]$.

Кинетика реакции нитрования ароматических соединений серно-азотными кислотными смесями исследовалась достаточно подробно Уже в первых работах [67] было показано, что эта реакция необратима и скорость ее зависит от температуры. Мартинсен [115] показал, что она зависит также и от концентрации серной кислоты и природы нитруемого соединения. Им была изучена зависимость скорости нитрования ряда ароматических соединений от концентрации серной кислоты, игравшей роль среды. Серная

кислота была взята в большом избытке по отношению к азотной кислоте и нитруемому соединению. Благодаря этому реакция проходила в гомогенных условиях и концентрация серной кислоты практически не изменялась. Константы скорости нитрования Мартинсен подсчитал по уравнению второго порядка и, обнаружив их хорошее совпадение для разных промежутков времени, доказал, что реакция нитрования имеет второй порядок.

Зависимость скорости нитрования нитробензола от концентрации серной кислоты показана ниже:

Содержание H_2O, моль на 1 моль H_2SO_4	K^0	K^{25}	$\frac{K^{25}}{K^0}$
—(0,04 SO_3)	0,036	0,25	6,1
0,30	0,085	1,50	17,6
0,63	0,280	3,22	11,5
1,03	0,017	0,18	10,6

При нанесении результатов на диаграмму (рис. 9) ясно обнаруживается максимум констант скоростей нитрования, соответствующий содержанию 0,63 моль воды на моль серной кислоты (что составляет 89,5% H_2SO_4). Таким образом, Мартинсен, подобно Сапожникову, показал, что положительное действие серной кислоты на скорость нитрования имеет место лишь до известного предела ее концентрации. При переходе через этот предел серная кислота перестает играть роль положительного катализатора реакции, а резкое падение кривой константы скорости нитрования говорит об отрицательном действии высококонцентрированной серной кислоты.

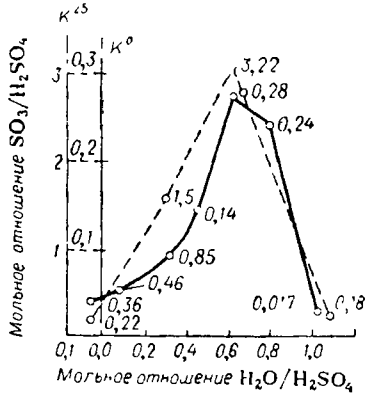


Рис. 9. Кривые Мартинсена при 25 °С (— — — —) и при 0 °С (——).

Позднее [61, 116—120, 132—134] было установлено, что константа скорости нитрования большинства ароматических соединений при увеличении концентрации серной кислоты от 90 до 100%, проходя через максимум при различных концентрациях (например, для нитробензола 89,5%, для динитротолуола 93%), уменьшается примерно в 3—4 раза, а для таких соединений, как бензойная кислота и бензолсульфокислота, в 18,5 и 11,5 раза соответственно.

Максимум константы скорости нитрования серно азотными кислотными смесями Беннет с сотрудниками [61] объясняют тем, что в серной кислоте различной концентрации акцепторами протона при нитровании будут различные частицы в разбавленной кислоте — HSO_4^-, в безводной — H_2SO_4 и в кислоте, содержащей свободный серный ангидрид, $HS_2O_7^-$. Однако, как уже было показано, скорость реакции нитрования определяется только быстротой образования

активированного комплекса и не зависит от скорости отхода протона, а следовательно, и не может определяться природой акцептора протона [31, 40, 75, 76, 78, 99, 121, 122].

Как указывалось ранее, в наличии оптимума кислотности, по мнению Титова [31] и Ингольда [99], решающую роль играет комплексообразование между нитруемым соединением и серной кислотой, приводящее в предельном случае к возникновению катионов ArH_2^+. Такое взаимодействие должно усиливаться по мере увеличения кислотности среды и ослабляться при введении добавок, играющих роль основания по отношению к серной кислоте. Если учесть также, что последние уменьшают степень превращения азотной кислоты в нитроний-катион, то появление максимума скорости можно объяснить следующим образом. Добавление воды или других оснований к безводной серно-азотной смеси вызывает сначала увеличение скорости нитрования за счет возрастания концентрации активной непротонированной формы ArH, а затем замедляет реакцию нитрования, так как при больших концентрациях добавок подавляется ионизация азотной кислоты.

Уравнение реакции нитрования, например нитробензола, по Титову может быть записано следующим образом:

$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \rightleftarrows NO_2^+ + 2HSO_4^- + H_3O^+$$

$$C_6H_5NO_2 + NO_2^+ \xrightarrow{k_1} C_6H_4(NO_2)_2 + H^+$$

$$C_6H_5NO_2 + H_2SO_4 \rightleftarrows \left[C_6H_5N(=O)OH\right]^+ + HSO_4^-$$

$$\left[C_6H_5N(=O)OH\right]^+ + NO_2^+ \xrightarrow{k_2} C_6H_4(NO_2)_2 + 2H^+$$

Тогда выражение для скорости реакции будет иметь вид

$$\frac{d[C_6H_4(NO_2)_2]}{d\tau} = k_1[NO_2^+][C_6H_5NO_2] + k_2[NO_2^+]\left[\left(C_6H_5N(=O)OH\right)^+\right]$$

Здесь реальное значение имеет только первый член, выражающий скорость реакции со свободным нитробензолом, скорость же нитрования катиона нитробензола крайне мала

Такое объяснение подтверждается фактом стирания максимума (вернее, смещения его в область более концентрированной серной кислоты) при увеличенных концентрациях нитруемого соединения. В этом случае относительная потеря нитруемого соединения для реакции нитрования за счет перехода его в комплекс будет уменьшаться.

Гиллеспи [123], изучая основность нитросоединений путем определения температур замерзания их растворов в серной кислоте, на примере моно-, ди- и

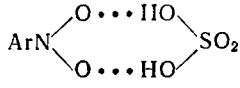
тринитротолуола и других соединений показал возможность значительной ионизации их по схеме

$$B + H_2SO_4 \rightleftarrows BHSO_4H \rightleftarrows BH^+ + HSO_4^-$$

где B — ароматическое нитро- или сульфосоединение

В безводной серной кислоте 0,1 *M* раствор тринитротолуола ионизируется на 9%, нитробензол на 41% и в 75%-ной H_2SO_4 *n*-нитротолуол — на 70% [123].

Бранд с сотрудниками [36], определившими константы ионизации ароматических соединений в 99%-ной серной кислоте, получил аналогичные результаты для тротила, *n*-нитротолуола и нитробензола. Полагают [29], что особенности спектров поглощения растворов ароматических нитросоединений в серной кислоте можно объяснить присутствием соединений типа $ArNO_2 \cdot H_2SO_4$



Соединения эти должны нитроваться медленнее. Гиллеспи [124] рассматривает растворение органических соединений в серной кислоте как первоначальный химический процесс, протекающий по приведенному выше уравнению. Спектроскопические данные [124, 125] позволяют считать, что комплексообразование нитросоединений заканчивается при концентрации H_2SO_4 90—99%.

Замедление образования комплекса $[ArH][H_2SO_4]$ или катиона ArH_2^+ в нитрующей смеси может быть достигнуто добавлением бисульфата калия и других оснований, а также избытка азотной кислоты [116] и нитросоединений [41], что, в свою очередь, приводит к повышению скорости нитрования [116].

Однако эта гипотеза не может объяснить всех экспериментальных фактов. Максимум скорости нитрования дают и соединения, не способные к комплексообразованию даже со 100%-ной серной кислотой [102]. Поэтому Ворожцов [126] считает, что падение скорости реакции при переходе от 92%-ной серной кислоты к более концентрированной может быть также обусловлено изменением природы реакционной среды (изменение скорости реакции иногда в сотни раз при перемене растворителя отмечал еще Меншуткин [127]). Снижение степени ионизации серной кислоты при увеличении концентрации ее выше 90% должно вызывать снижение скорости нитрования.

По-видимому, для объяснения максимума Мартинсена необходимо учитывать также влияние диэлектрической постоянной и концентрации ионов среды [100, 102, 124]. Пока имеются лишь качественные сопоставления [40]. Дальнейшее развитие теории нуждается в специальных исследованиях эффектов сольватации, определяющих относительную устойчивость переходного состояния и реагентов [40, 102]. Некоторой попыткой в этом направлении являются работы Виппника, Грабовской и др. [128]. Изучая распределение 2,4-динитротолуола и других ароматических нитросоединений между CCl_4 и серной кислотой различной концентрации, они нашли, что коэффициент распределения $R = c_{CCl_4}/c_{H_2SO_4}$ уменьшается с увеличением концентрации кислоты. Можно полагать,

что падение константы скорости нитрования справа от оптимума кислотности вызвано снижением коэффициента активности нитросоединения.

Нитрование в гетерогенных условиях [129]

Процесс нитрования в производстве, как правило, проводится в гетерогенных условиях, т. е. при наличии двух слоев — органического и кислотного. Такая ситуация возникает вследствие того, что количество кислотной смеси берут, исходя из необходимости введения определенного числа нитрогрупп. Так как кислотные смеси имеют ограниченную растворяющую способность по отношению к ароматическим соединениям, количество кислотной смеси, взятое на нитрование, обычно бывает недостаточным для полного перевода нитруемого соединения в раствор.

Скорость гомогенного нитрования, как известно, кроме природы нитруемого соединения зависит от температуры и состава нитрующей смеси, являющейся функцией двух независимых переменных, так как смесь состоит из трех компонентов: серной кислоты, азотной кислоты и воды. В условиях гетерогенного нитрования она также зависит от состава органической фазы, относительного объема двух жидких фаз и от способа и степени перемешивания. В гетерогенных условиях проведения реакции систему характеризует объем каждой из фаз и их поверхность раздела.

Сложность изучения кинетики реакции в системе с двумя фазами состоит в том, что реагирующие компоненты могут распределяться между обеими фазами и скорость протекания реакций в каждой будет определяться концентрацией этих компонентов. Кроме того, в гетерогенных условиях реакция начинается и в некоторой части протекает на поверхности раздела фаз Реагирующие вещества должны подойти к поверхности раздела, а продукты реакции отойти от нее. Следовательно, в общем случае скорость диффузии, а также возможности ее увеличения имеют большое значение для хода реакции в гетерогенной среде. Скорость превращения зависит поэтому от скорости переноса реагирующих веществ из различных фаз в зону реакции, скорости химической реакции и быстроты удаления продуктов реакции из реакционной зоны. Причем скорость такого многостадийного процесса превращения определяется скоростью наиболее медленно текущей стадии процесса и общая закономерность обусловливается, в большей или меньшей степени, соотношением скоростей составляющих процессов.

Для медленных реакций процесс не успевает пройти по поверхности раздела, и зона реакции распространяется на весь объем той фазы, в которую переходят реагирующие компоненты. Реакция идет в кинетической области. Для таких реакций величина поверхности раздела оказывает менее существенное влияние на степень превращения, чем объем фазы, в которой протекает реакция.

Перемешивание в данном случае будет лишь способствовать насыщению фазы реагентами

Легконитруемые вещества взаимодействуют на поверхности раздела. На скорость их взаимодействия существенное влияние оказывает величина этой поверхности, определяемая часто интенсивностью перемешивания. Реакция идет в диффузионной области.

Повышением интенсивности перемешивания процесс можно перевести из диффузионной области в кинетическую, и тогда общая скорость процесса будет равна скорости химического взаимодействия. Особенно эффективно на гетерогенные процессы влияет применение ультразвука [130]. Труднонитруемые вещества реагируют главным образом в кислотном слое, в органическом же слое скорость реакции весьма мала (например, для нитробензола скорость нитрования в органическом слое в 10 раз меньше, чем в минеральном [131]). Меньшая скорость реакции в органическом слое объясняется тем, что в этот слой переходит главным образом азотная кислота [129], которая, как известно, при отсутствии серной кислоты обладает меньшей нитрующей способностью.

Скорость реакции в гетерогенных условиях зависит от состава кислотной смеси и концентрации реагирующих компонентов в каждом из слоев. Последнее определяется растворимостью компонентов в каждом из слоев, между которыми они распределены. В общем виде скорость нитрования в кислотном слое с учетом доли растворенного в нем реагента ArH будет равна:

$$\frac{d\mathrm{ArNO_2}}{d\tau} = K\,\frac{V_м R_р}{V_о + V_м R_р}\,[\mathrm{ArH}]\left[\mathrm{NO_2^+}\right]$$

где K — константа скорости; $R_р$ — коэффициент распределения реагента ArH; $V_о$ и $V_м$ — объемы органического и кислотного слоев.

При наличии двух слоев не удается отметить максимума скорости при какой-либо концентрации серной кислоты. Скорость реакции (при постоянной концентрации азотной кислоты) примерно прямо пропорциональна отношению $([H_2SO_4] - [H_2O])/[H_2SO_4]$ (см. рис. 5).

Отношение это определяет, с одной стороны, растворяющую способность кислоты, а следовательно, концентрацию нитруемого соединения в минеральной фазе и, с другой стороны, концентрацию NO_2^+, так как она зависит от концентрации свободной H_2SO_4 (не связанной в виде H_3O^+ и HSO_4^-) [41, 61].

Отсутствие максимума скорости при нитровании в гетерогенной среде может быть объяснено, по Титову, постоянной концентрацией нитруемого соединения (благодаря наличию второго слоя) и поэтому относительно меньшими потерями его за счет связывания с серной кислотой в неактивный комплекс, а также повышением растворимости нитруемого соединения в кислотном слое, в котором главным образом идет реакция при повышении концентрации серной кислоты.

Кроме того, при гетерогенном процессе обычно на нитрование азотной кислоты берут относительно больше, чем при гомогенном. Увеличение же содержания азотной кислоты в концентрированной серной кислоте ведет к увеличению содержания ионов $N_{O_2^+}$ (см. рис. 5) Скорость нитрования в кислотном слое лимитируется растворимостью в нем нитруемого соединения, которая определяется в первую очередь концентрацией кислотной смеси. По мере нитрования нитруемое соединение переходит из органического слоя в кислотный в количестве, соответствующем его растворяющей способности.

Скорость перехода может быть подсчитана по уравнению:

$$\begin{bmatrix}\text{Скорость перехода}\\ \text{ароматической части}\\ \text{в кислотный слой}\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}\text{Скорость реакции}\\ \text{нитрования в ки-}\\ \text{слотном слое}\end{bmatrix} + \begin{bmatrix}\text{Скорость растворения}\\ \text{ароматической части}\\ \text{в кислотном слое}\end{bmatrix} \qquad (1)$$

Для дифференциального объема dV уравнение может быть выражено так

$$\left[K_L A\left(c^*_{Ar} - c_{Ar}\right)\right] dV = \left[K c_{Ar} c_{Ac}\right] dV + \left[\frac{dc_{Ar}}{d\tau}\right] dV \qquad (2)$$

где A — площадь поверхности между жидкими слоями на единицу объема эмульсии,

c_{Ar} — концентрация ароматического соединения, растворенного в кислотном слое,

c^*_{Ar} — концентрация ароматического соединения, растворенного в кислотном слое, при равновесии между двумя жидкими слоями,

c_{Ac} — концентрация нитроний-иона NO_2^+ в кислотном слое;

K — константа скорости реакции нитрования;

K_L — константа массопередачи между жидкими слоями;

V — объем реактора,

τ — время

Все величины выражаются в молях ароматического соединения на единицу объема, а стадией, контролирующей процесс, является взаимодействие между растворенным соединением и NO_2^+.

Интегрируя дифференциальное уравнение для всего реакционного объема, получаем выражение

$$\int_0^V \left[K_L A\left(c^*_{Ar} - c_{Ar}\right)\right] dV = \int_0^V \left[K c_{Ar} c_{Ac}\right] + \int_0^V \left[\frac{dc_{Ar}}{d\tau}\right] dV \qquad (3)$$

При установившихся условиях последний член равен нулю, потому что в этом случае количество растворенных ароматических соединений во всем объеме кислотного слоя будет постоянным, так как колебания его величины (за счет градиентов местной концентрации и неоднородности условий в реакторе) будут незначительными.

На константы уравнения (3) оказывают влияние состав кислотной смеси, температура, состав органического слоя, интенсивность перемешивания и модуль (соотношение кислотного и органического слоев)

Концентрация кислотной смеси и температура оказывают самое сильное влияние. Концентрация кислотной смеси определяет концентрацию иона NO_2^+, растворимость ароматического соединения, вязкость и поверхностное натяжение (что отражается на K_L и A) Температура также прямо или косвенно влияет на эти параметры. Влияние температуры на константу скорости химической ре

акции выражается уравнением Аррениуса Влияние температуры на концентрацию иона NO_2^+ не изучено, но согласно [132] его можно оценить по изменению констант скорости промежуточных реакций образования катиона нитрония Состав органической фазы, так же как и кислотной, но в меньшей степени влияет на растворимость вязкость и поверхностное натяжение Значительное влияние на константы уравнения (3) оказывает интенсивность перемешивания С увеличением скорости перемешивания возрастают величины K_L и Λ, а следовательно, и скорость перехода ароматической фракции в кислотный слой, т е c_{Ar} возрастает

Попытки обеспечить такое перемешивание, при котором было бы ликвидировано все сопротивление массопередачи, т е. заставить K_L и Λ повыситься вплоть до $c_{Ar} \to c_{Ar}^*$ [104, 132, 137], не увенчались успехом

Модуль (соотношение кислотного и органического слоев) определяет объем кислотного слоя, в котором идет основная реакция нитрования Поэтому с увеличением модуля повышается общее количество пронитрованного продукта.

Для успешного применения уравнения (3), а также более полного математического описания кинетики гетерогенного нитрования, необходимого при применении счетно решающих устройств, требуется продолжение исследования коэффициентов массопередачи между слоями, растворимости компонентов в них, а также влияния температуры на такие параметры эмульсии, как вязкость и поверхностное натяжение

ЛИТЕРАТУРА

1. Wieland H, Sakillarious E, Ber., **53**, 20 (1920); **54**, 1731 (1921).
2. Наметкин С С, Забродина А С, Ж, **57**, 87 (1925)
3. Тронов Б В, Изв Томск технологич ин-та, **45**, 11 (1925)
4. Michael A, Carlson G, J Am Chem Soc, **57**, 1268 (1935).
5. Титов А И, ЖОХ, **11**, 1125 (1941); **17**, 382 (1947)
6. Kuhn S J, Olah G A, J Am Chem Soc, **83**, 4564 (1961); Kuhn S J, Canad J Chem, **40**, 1660 (1962); **45**, 3207 (1967)
7. Топчиев А В, Нитрование углеводородов и других органических соединений, Изд АН СССР, 1956, стр 215, 417
8. Марковников В В, Ж, **31**, 48 (1899), Ber, **32**, 1441 (1899).
9. Сапожников А В, Ж, **35**, 1098 (1903); **36**, 518 (1904), **37**, 374 (1905); **38**, 1192 (1906), **41**, 1712 (1909)
10. Hantzsch A, Ber, **58**, 958 (1925); **61**, 1328 (1928), Z anorg. Chem, **190**, 321 (1930)
11. Farmer E, J Soc Chem Ind, **50**, 75 (1931).
12. Klemens A, Scholler R, Z anorg Chem, **141**, 273 (1924)
13. Lauer K, Oda R, J prakt Chem, **144**, 176 (1935), **146**, 61 (1936); **148**, 282 (1937), C A, **32**, 6137 (1938) **36**, 4814 (1943)
14. Усанович М, ЖОХ, **10**, 219 (1940)
15. Redlinch t O, Chem Rev **39**, 346 (1946)
16. Jones R N, Thorn G D, Lyne M, Taylor E. J, Nature, **159**, 163 (1947), Jones R, Thorn G, Canad J Res, **26**, B, 580 (1949)
17. Maxwell L M., Mosley V M, J Chem Phys, **8**, 738 (1940).
18. Chedin J, J phys radium, **10**, 445 (1939)
19. Badger R M, Bauer S H J Chem Phys, 4, 711 (1936); **5**, 839 (1937).
20. Dalmon R, C r, **207**, 473 (1938); **211**, 782 (1941).
21. Dalmon R, Freymann R, Mem Serv chim l'etat, **31**, 58 (1944).
22. Luzzati V, Mem Serv chem l'etat, **35**, 7 (1950); Acta Cryst., **4**, 120 (1951)
23. Gillespie R S, Millen D J, Quart Rev. Chem Soc, **2**, 277 (1948); Каганский И М, Караваев М М, Сукачев Б П, Любченко Т В, ЖПХ, **34**, № 5, 1087 (1961).
24. Cohn H, Ingold C, Poole H, J. Chem. Soc. (London), **1952**, 4272
25. Hartley W N, J Chem Soc., 83, 221 (1903)
26. Dalmon R, Bellin G, C. r., **215**, 136 (1942).

27 Kortum G, Z. physik Chem, **43B**, 418 (1939)
28 Jones R, Thorn G, Lyne M, Taylor E, Nature, **159**, 163 (1947).
29 Chedin J, C r, 200, 1937; **201**, 552 (1935); **202**, 220, **203**, 1510 (1936).
30 Chedin J., Ann chim, 8, 295 (1937)
31 Титов А. И, Успехи химии, 27, 845 (1958); ЖОХ, **18**, 733 (1948)
32 Halberstadt E. S, Hughes E. D, Ingold C K, Nature, **158**, 514 (1946)
33 Ingold C K. и др., Nature, **163**, 599 (1949); Ingold C K, Millen D J., J Chem Soc (London), **1950**, 2612.
34 Dunning W J, Nutt C W, Trans Faraday Soc, **47**, 15 (1951), Redlich O, Chem Rev, **39**, 346 (1946)
35. Hood G C., Redlich O, Reilly C A, J Chem Phys, **22**, 2067 (1954)
36. Климов О М, Заславский И. И, Гуськова Л. В., ЖОХ, **22**, 752 (1952).
37. Gillespie R. J и др, J. Chem. Soc (London), **1950**, 2552, 2493, 2504, 2532
38 Мискиджьян С. П, Трифонов Н. А, ЖОХ, **17**, 1034, 1231, 2216 (1947).
39 Chedin J, Fénéant S, C. r, 224, 930, 1008 (1947)
40 Goddart D R, Hughes E D, Ingold C K, Nature, **158**, 480 (1946); J Chem Soc (London), **1950**, 2559, Millen D. J, J Chem Soc (London), **1950**, 2589, 2600, 2606, Ingold C. K, Millen D. J, J Chem. Soc (London), **1950**, 2576, 2612, Ингольд К К, Механизм реакций и строение органических соединений, ИЛ, 1959
41 Bennett G, Brand J, Williams G., J. Chem. Soc (London), **1946**, 869, 875
42 Heertjes P M, Revallier L I, Research, **9**, 286 (1950).
43 Hantzsch A, Ber, 58, 941 (1925), Z. anorg Chem, **204**, 193 (1932).
44 Thomas R J, Anzilott W F, Hennion J. F, Ind Eng Chem, **32**, 408 (1940).
45 Ray A B, J Inorg Nucl Chem, **6**, 110 (1967)
46 Bonner T, Bowyer F, Williams G, J Chem Soc. (London), **1953**, 2650, Deno N C, Peterson H J, Sacher E. J, Phys Chem, **65**, 122 (1961), Усольцева В А, ЖНХ, **6**, 720 (1961)
47 Brand J C, J Chem Soc (London), **1946**, 585, 880
48 Walden P, Z. angew Chem, **37**, 390 (1924)
49 Swinarski A, Dembinski W, Roczn Chem, **30**, 709 (1956).
50 Swinarski A, Piotrowski W, Roczn Chem, **33**, 275 (1959).
51 Minc S, Bull Acad Polon Sci, cl III, **1**, 333 (1953)
52 Gillespie R J и др, J. Chem Soc (London), **1950**, 2504.
53 Gillespie R J, J Chem Soc (London), **1950**, 2493
54 Gillespie R J, Graham J, J Chem Soc (London), **1950**, 2532.
55 Susz E, Briner E, Favarger P, Helv Chim Acta, **18**, 375 (1935)
56 Medard L, C. r, **197**, 833 (1933)
57. Soulen J. R, Schwartz W. F, J. Phys. Chem, **66**, 2066 (1962), Cox E G, Jeffrey G A, Truter H. R, Nature, **162**, 259 (1948), Normen H G, Henderson P J, South R L, Anal Chem, **32**, 796 (1960).
58 Soulen J R, Schwartz W. F, J. Phys Chem, **66**, 2066 (1962)
59. Fénéant S, Chedin J, C r, **243**, № 1, 41 (1956); Chedin J, Fénéant S, Leclere R, C A, **41**, 7218 (1947); Fénéant S, Chedin J., C r, 224, 1008 (1947); C A, **43**, 4938 (1949); Chedin J, Fénéant S., Watell G, C A, 44, 3343 (1950)
60 Bonner T и др, Nature, **163**, 955 (1949), Williams G, Lowen A, J Chem. Soc (London), **1950**, 3312, **1952**, 3274.
61 Bennett G. M и др., J. Chem Soc. (London), 1947, 774, 1185
62 Грабовская Е. Ж, Виницк М И, ЖФХ, **41**, 2269 (1967).
63 Christe K O, Gwertin J. P, Pavlath A E, U S. Gov Res and Developm Repts, **41**, 130 (1966).
64. Grison E., Eriks, de Vries, Acta Cryst, **3**, 290 (1950),

65 Olah G A, Kuhn S. J, J Chem Soc (London), **1956**, 4257, J Am Chem. Soc, **83**, 4581 (1961)
66 Truter M R, Gruickshauk D W J, Jeffery G. A, Acta Cryst, **13**, 855 (1960)
67 Meyer L, Spindler P, Ann, **224**, 283 (1883), Meyer L, Griersbach J, Kessler A, Z physik. Chem, **2**, 676 (1888)
68. Othmer D, Jacobs J, Leig Jr, Ind Eng Chem, **34**, 28 (1942); Othmer D, Kleinhaus H, Ind. Eng. Chem, **36**, 447 (1944).
69 Ballon J J, Michell E F, J. Am Chem Soc, **63**, 3230 (1941); **65**, 2426 (1943)
70 Титов А И, Теория нитрования предельных углеводородов, Диссертация, М, 1941; ЖОХ, **11**, 1125 (1941), **17**, 385 (1947), **18**, 455, 465, 473, 543, 1312 (1948); ДАН СССР, **114**, 777 (1957)
71 Титов А И, ЖОХ, **18**, 190 (1948), **19**, 517 (1949), **22**, 1329 (1952), Титов А И, Смирнов В В, ДАН СССР, **83**, 243 (1952)
72 Ingold C K, Blackall E L., Hughes E. D, Bearson R P, VIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, М., 1959; Ингольд К К, Механизм и строение органических соединений, ИЛ, 1959.
73 Blackall E. L, Hughes E. D, Ingold C K, J Chem Soc (London), **1952**, 32
74 Ellem B, Blackall E, Hughes E, Ingold C, J Chem Soc (London), **1952**, 28.
75 Melander L, Nature, **163**, 599 (1949), Acta Chim Scand, **3**, 95 (1949), Arkiv Kemi, **2**, 211 (1950)
76 Lauer W M, Noland E E., J Am Chem Soc, **75**, 3689 (1953).
77 Melander L, Arkiv Kemi, **17**, 291 (1960); **18**, 195 (1961).
78. Bonner T, Bowyer F, Willams G, J Chem. Soc. (London), **1953**, 2650
79 Myhre Ph, Beng M, James L., J. Am Chem Soc, **90**, № 8, 2105 (1968).
80 Hammond G. S, J. Am Chem Soc, **77**, 334 (1955); Zollinger H, Helv Chim. Acta, **38**, 1597, 1617, 1623 (1955), Hanna S B, Jermini C, Zollinger H., Tetrahedron Letters, **61**, 4415 (1969)
81 Берлинер Э, Современные проблемы физической органической химии, Изд «Мир», 1967, стр 444.
82 Caveng P., Zollinger H, Helv. Chim Acta, **50**, 866 (1967)
83 Mullers N, Pickett L., Mulliken R, J Am. Chem Soc, **76**, 4770 (1954)
84 Современные проблемы физической органической химии, Изд «Мир», 1967, стр 445
85 Brown H, Jungk H., J. Am Chem Soc, **77**, 5579 (1955); **78**, 2182 (1956)
86. Dewar M J. S, Molecular Rearrangements, ed. P. de Mayo, part I, New York, 1963. Chap 5.
87 Olah G A, Kuhn S J, Flood S. H, J Am Chem. Soc, **83**, 4571 (1961).
88 Olah G A, Kuhn S J, Flood S H, J. Am Chem Soc, **83**, 4581 (1961).
89. Gillespie R J, Millen D. J., Quart. Rev Chem Soc, **2**, 277 (1948).
90 Olah G A и др, J Am Chem Soc., **86**, 1046 (1964), Olah G A, Overchuk N A, Canad J Chem, **43**, 3279 (1965)
91 Olah G A, Kuhn S J, Flood S H, Hardie B A, J Am Chem Soc, **86**, 1039 (1964), Olah G A, Kuhn S J, Hardie B A, J. Am Chem. Soc, **86**, 1055 (1964)
92 Brown R D, J Chem Soc. (London), **1959**, 2224
93 Nagakura S, Tanaka J, Bull Chem. Soc Japan, **32**, 734 (1954)
94 Nagakura S, Tetrahedron, **19**, Suppl 2, 361 (1963).
95 Kresge A J, J Org Chem, **32**, 745 (1967)
96 Brown R. D, Tetrahedron, **19**, Suppl 2, 344, 376 (1963).
97 Kontecky J, Zahradnik R, Tetrahedron, **19**, Suppl 2, 348 (1963).
98 Dandel R, Tetrahedron, **19**, Suppl 2, 351 (1963)
99 Hughes E. D, Ingold C. K, Reed R. J, J. Chem. Soc. (London), **1950**, 2400.

100 Gillespie R J, Norton D G, J Chem Soc (London), **1953**, 971.
101 Sammelsen E, Explosivstoffe, 7, 137 (1959)
102 Bonner T, Bowyer F, Williams G, J Chem Soc (London), **1952**, 3274, **1953**, 2650, **1955**, 2358, **1966**, 658, Surfleet B, Wyatt P., J Chem Soc (London), **1965**, 6254
103 Daere B, Trans Faraday Soc, **63**, № 3, 604 (1967)
104 Brenneckе H. M, Kobe K A, Chem Eng, 48, 1298 (1956)
105 Urbanski T., Chemistry and Technology of Explosives, v. 1, Warszawa, 1964.
106 Hughes E. D, Ingold C. K, Reed R J, J Chem Soc (London), **1950**, 2628
107 Bunton C., Halevi E, J Chem Soc (London), **1952**, 4917.
108 Lowen A, Murray M, Williams G, J Chem. Soc (London), **1950**, 3318, Deno N. C, Stein R. C., J Am Chem Soc, 78, 578 (1956)
109. Титов А И, Лаптев Н. Г, ЖОХ, **18**, 741 (1948); **19**, 267 (1949), Петрович П И, ЖПХ, **32**, № 2, 353 (1959).
110 Bunton C A и др., J. Chem Soc. (London), **1950**, 2628
111 Woolf A A, Emeleus H. J, J Chem. Soc (London), **1951**, 1050.
112 Титов А И, Барышникова А Н, ЖОХ, **22**, 1335 (1952)
113 Bunton C A, Halevi E. A, Llevellyn D. R, J. Chem Soc (London), **1952**, 4913; **1953**, 2653.
114. Benford G A, Ingold C. K, J Chem Soc (London), **1938**, 929
115 Martinsen H, Z. phys. Chem, **50**, 385 (1905); **59**, 605 (1907).
116 Westheimer F. H, Kharasch M S, J. Am Chem Soc, **68**, 871 (1946).
117 Lauar K., Oda R., J. prakt Chem, **144**, 176 (1935); **146**, 61 (1936), **148**, 287 (1937); Layar K., Oda R, Tanuna K, C. A, **32**, 6137 (1938); Oda R., Ueda U, C A, **36**, 4814 (1943)
118 Lantz R, Bull. Soc chim France, **6**, 280, 289, 302 (1939).
119 Dewar M, Mole T, Warford E, J. Chem. Soc (London), **1956**, 3570.
120 Hetheringtоn J, Masson I., J. Chem Soc. (London), **1933**, 105
121. Ingold C. K, Millen D. J., J. Chem. Soc. (London), **1950**, 2612
122 Ingold C. K., Raisin C. G., Wilson S. L, J Chem. Soc (London), **1936**, 1627.
123 Gillespie R J., J. Chem. Soc. (London), **1950**, 2473; **1953**, 215; Quart. Rev, **9**, 115 (1955).
124 Gillespie R. J, Leister I. A, Quart Rev, 8, 40 (1954); Gillespie R, Solomons C., J. Chem. Soc (London), **1957**, 1796, Gillespie R J, Robinson E. A, J. Chem Soc. (London), **1957**, 4233.
125 Hammond G. S, Modic F J, J. Am. Chem Soc., **75**, 1385 (1953); Deno N. C, Gandler R. W, Schuelze Th, J Org Chem., **31**, 1968 (1966)
126 Ворожцов Н Н, Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей, Госхимиздат, 1960
127. Меншуткин Н А, Ж., **22**, 203, 404 (1890)
128. Грабовская Ж Е, Виник М М, ЖФХ, **40**, 2272 (1966); Виник М И, Грабовская Ж Е, Арзамаскова Л. Н, ЖФХ, **41**, 1102 (1967).
129. Орлова Е Ю, Тезисы докладов на Юбилейной научно-технической конференции МХТИ, 1945; Сборник докладов на VIII Менделеевском съезде, Секция орг химии и технологии, т 2, Изд АН СССР, 1959, стр 236.
130. Miyagawa J, J. Soc Org Synth Chem (Japan), **7**, 167 (1949).
131 Lewis W K, Suen T. S, Ind Eng. Chem, **30**, 1095 (1940)
132 Miller R., Noyce D, Vermenlen T., Ind Eng Chem, **56**, № 6, **43** (1964).
133 Albright L F., Chem. Eng, **73**, № 9, 169 (1966).
134 Albright L. F., Chem. Eng, **72**, № 10, 53 (1965)
135 Barduhn A. J, Kobe K A, Ind Eng. Chem, **48**, 1305 (1956).
136 Biggs R. D., White R. R, Trans. Faraday Soc, **52**, 26 (1956).
137 McKinley C, White R, Trans Faraday Soc, **40**, 143 (1944), Hanson C, Marsland J., Wilson G, Chem. a. Ind, № 17, 675 (1966).

СПОСОБЫ ВВЕДЕНИЯ НИТРОГРУПП

Нитросоединения могут быть получены как прямым введением нитрогрупп путем воздействия соответствующих нитрующих агентов, так и косвенным путем.

Косвенные, или непрямые, методы заключаются в последовательном введении заместителей, которые либо замещаются на нитрогруппу, либо превращаются в нитрогруппу при воздействии соответствующих агентов (например, окисление аминогруппы в нитрогруппу)

Прямое введение нитрогрупп в молекулу является одним из главных способов получения нитросоединений. Выбор нитрующих агентов, применяемых для нитрования, зависит от свойств нитруемого соединения и желаемой степени нитрования. Наиболее часто употребляемым нитрующим агентом является азотная кислота или серно-азотная кислотная смесь (см. стр. 52). Однако в некоторых случаях приходится применять другие нитрующие средства, такие, как смеси азотной кислоты с уксусной кислотой или уксусным ангидридом, соли азотной кислоты, окислы азота или же использовать косвенные методы введения нитрогруппы.

Нитрование азотной кислотой

Реакция нитрования в общем виде может быть представлена следующим уравнением:

$$ArH + HONO_2 \longrightarrow ArNO_2 + H_2O$$

Приведенное уравнение дает представление лишь о результатах, а не о механизме реакции. Последняя протекает через несколько стадий, и в реакцию с ароматическим соединением вступает не сама азотная кислота, а продукты ее превращения (подробнее см на стр 50)

Многие соединения чрезвычайно легко нитруются под действием азотной кислоты (нафталин, фенол и др.) Однако выделяющаяся при нитровании вода снижает концентрацию азотной кислоты, что приводит к уменьшению скорости реакции. Поэтому при применении в качестве нитрующего средства одной азотной кислоты использовать ее полностью не представляется возможным. Вместе с тем разбавленная азотная кислота, особенно при повышенной температуре, часто оказывает на органическое соединение в большей степени окислительное, чем нитрующее действие.

Понижением температуры можно значительно задержать окислительные процессы, так как при этом нитрующая способность азотной кислоты снижается в меньшей степени, чем ее окислительное действие Это явление особенно заметно при действии азотной кислоты на легкоокисляющиеся соединения.

Указанные обстоятельства сильно ограничивают применение чистой азотной кислоты в заводской практике, особенно при

нитровании труднонитруемых ароматических соединений, требующих проведения реакции при высокой температуре

Как указывает Кратер [1], стоимость нитропродукта зависит главным образом от способа удаления воды из сферы реакции и способа регенерации водоотнимающего средства. Наиболее экономично было бы применять для нитрования одну азотную кислоту с последующим использованием ее в поглотительных башнях при производстве азотной кислоты. Однако вследствие трудностей, связанных с применением этого метода, чаще всего нитруют смесью азотной и серной кислот с последующей регенерацией последней из отработанной кислоты. Это позволяет резко снизить расход азотной кислоты, доведя его в ряде случаев почти до теоретически необходимого для образования нитросоединения.

Преимущество серной кислоты * в том, что она понижает окисляющее действие азотной кислоты. Высокая температура кипения серной кислоты позволяет в случае необходимости проводить нитрование при высокой температуре. Немаловажное преимущество нитрующей смеси перед азотной кислотой состоит в том, что она может храниться в железной аппаратуре, так как не вызывает коррозии железной и чугунной аппаратуры, что очень важно в заводской практике.

Нитрование азотной кислотой в присутствии уксусной кислоты и уксусного ангидрида

В промышленности взрывчатых веществ при синтезе гексогена, октогена, дипы и других [2, 3] в качестве нитрующей смеси применяют смесь азотной и уксусной кислот или уксусного ангидрида. Использование серно-азотной кислотной смеси здесь недопустимо вследствие взаимодействия H_2SO_4 с исходными и конечными продуктами синтеза.

Применение уксусной кислоты как среды целесообразно и при нитровании боковой цепи ароматических углеводородов [4]. Как известно, такого рода реакции идут лишь с разбавленной азотной кислотой и при нагревании, вследствие чего азотная кислота не только нитрует боковую цепь, но в большей степени ее окисляет.

Разбавлением азотной кислоты уксусной кислотой можно значительно увеличить выход нитросоединения с нитрогруппой в боковой цепи, не прибегая к повышению температуры.

Кроме указанного, при нитровании в среде уксусной кислоты солями азотной кислоты можно получить лишь один из возможных изомеров в то время как в среде серной кислоты получаются смеси изомеров. Это утверждение отчасти основывается на том, что соли азотной кислоты нитруют в среде уксусной кислоты лишь те производные бензола, которые имеют в ядре заместители, ориентирующие нитрогруппу в орто- или пара-положение. При ориентации нитрогруппы в мета-положение нитрование не идет [2, 3].

---

* О роли серной кислоты при нитровании см. стр 62.

Уксусная кислота, являясь средой для нитрования, подобно серной, оказывает определенное действие на азотную кислоту, вступая с ней во взаимодействие с образованием малоустойчивого соединения * $\bar{N}O_3 \cdot CH_3COOH_2^+$ [5—7].

Получение этого соединения доказано исследованием свойств (вязкость, плотность, рефракция, поверхностное натяжение, электропроводность) растворов азотной кислоты в уксусной кислоте [6, 7]

В растворах уксусной кислоты, содержащих 2 моль HNO_3 и более, в спектрах комбинационного рассеяния обнаружена линия с частотой 1300 $см^{-1}$, принадлежащая недиссоциированной молекуле азотной кислоты $HONO_2$ [8, 9]. Авторы работы считают, что недиссоциированная форма азотной кислоты $HONO_2$ является нитрующим агентом в растворе HNO_3—CH_3COOH—H_2O. Однако исследование кинетики нитрования бензола и его гомологов привело к предположению, что нитрующим агентом в данном случае является катион нитрония NO_2^+ [10, 11].

В некоторых случаях целесообразно вместо уксусной кислоты использовать уксусный ангидрид, который вступает во взаимодействие с азотной кислотой, давая ацетилнитрат и уксусную кислоту [5] по схеме:

$$HNO_3 + (CH_3CO)_2O \rightleftarrows CH_3COONO_2 + CH_3COOH$$

Полагают, что механизм нитрования растворами азотной кислоты в уксусной кислоте и уксусном ангидриде своеобразен, а именно, параллельно с нитрованием происходит ацилирование [13].

Спектральные исследования Шедена и Фенана [5] показали, что в системе HNO_3—$(CH_3CO)_2O$ при увеличении молыной доли азотной кислоты идет образование N_2O_5 по схеме

$$2HNO_3 + (CH_3CO)_2O \rightleftarrows N_2O_5 + 2CH_3COOH$$
$$N_2O_5 + (CH_3CO)_2O \rightleftarrows 2CH_3COONO_2$$

Однако Гольд, Хьюз и Ингольд [14], изучавшие механизм нитрования ароматических углеводородов, считают образование N_2O_5 вторичной стадией взаимодействия HNO_3 и $(CH_3CO)_2O$:

$$HNO_3 + (CH_3CO)_2O \rightleftarrows CH_3COOH + CH_3COONO_2$$
$$HNO_3 + CH_3COONO_2 \rightleftarrows CH_3COOH + N_2O_5$$

Бордуэль и Гарбиш [11] экспериментально показали, что степень превращения азотной кислоты в ацетилнитрат зависит от температуры. Так, при 20 °С превращение происходит на 70—75%, а при —10 °С ацетилнитрат не образуется. Авторы считают

* Необходимо иметь в виду, что уксусная кислота и уксусный ангидрид при нагревании сами подвергаются воздействию концентрированной (95%) азотной кислоты. Уксусный ангидрид может даже служить исходным продуктом для получения тетранитрометана [12].

нитрующим агентом протонированную форму ацетилнитрата, образующуюся по схеме:

$$2HNO_3 + (CH_3CO)_2O \rightleftarrows (CH_3COHONO_2)^+ + NO_3^- + CH_3COOH$$

Таких же взглядов придерживаются Фишер, Рид и Воган [15], которые считают, что образование протонированной формы ацетилнитрата является лимитирующей стадией реакции нитрования.

Скорость нитрования ароматических соединений азотной кислотой в среде уксусного ангидрида определяется природой ароматического соединения [16] и повышается в таком порядке (скорость нитрования бензола принята за единицу):

бензол (1) < *м*-ксилол (7) < мезитилен (25) < псевдокумол (28)

Для галогенпроизводных этот порядок следующий

$$C_6H_6Cl(0,15) < C_6H_5Br(0,25) < C_6H_5CH_2Cl(0,4) <$$
$$< м\text{-}CH_3C_6H_4Cl(0,5) < п\text{-}CH_3C_6H_4Cl(1,15) < о\text{-}CH_3C_6H_4Cl(2,0)$$

Предложено также нитрование смесью азотной кислоты с ангидридом трифторуксусной кислоты [17].

Нитрование азотной кислотой в присутствии органических растворителей

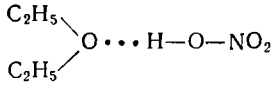
Применение органического растворителя как среды для нитрования особенно целесообразно в случае слабой взаимной растворимости реагирующих компонентов, вследствие чего реакция протекает в неблагоприятных гетерогенных условиях. Разумеется, нужно выбирать такой растворитель, чтобы в нем растворялись исходные вещества и, по возможности, не растворялся продукт реакции. Применение инертного растворителя в данном случае позволяет проводить реакцию в гомогенных условиях, в которых она пройдет с большей скоростью благодаря большей концентрации реагирующих веществ в сфере реакции.

Изменяя количество растворителя, можно регулировать скорость реакции, так как с увеличением разбавления уменьшается концентрация реагирующих компонентов в единице объема. Этим нередко пользуются при нитровании веществ, взаимодействующих с нитрующим агентом с большой скоростью, что затрудняет управление реакцией и при осуществлении ее приводит к температурным скачкам [18].

При выборе инертного растворителя следует иметь в виду, что некоторые из них, явно не реагирующие с растворенным веществом, все же способны образовывать с ним малостойкие продукты присоединения (сольваты), что может оказать влияние на течение самой реакции.

Исследование методом инфракрасной спектроскопии [19] показало, что азотная кислота практически не изменяется в растворе хлороформа и четыреххлористого углерода, однако в работе [20] обнаружено, что азотная кислота с хлороформом, дихлорэтаном и хлористым метилом дает комплексы. В растворе

диэтилового эфира молекулы азотной кислоты связаны с молекулами растворителя водородными связями



о чем также свидетельствует значительный тепловой эффект разведения азотной кислоты диэтиловым эфиром. Диоксан также образует с азотной кислотой соединение

Удачный выбор того или иного инертного растворителя часто имеет большое значение для достижения наиболее благоприятных результатов.

Нитрование азотной кислотой в присутствии катализаторов

Первые работы по изысканию катализаторов реакции нитрования относятся к началу нашего столетия. В 1901 г. Коновалловым [21] было найдено, что добавка к реакционным растворам небольшого количества нитрита калия способствует нитрованию. Позже Титов (см. стр. 58) показал, что это явление связано с тем, что слабая азотная кислота (Коновалов работал именно с такой кислотой) нитрует лишь в присутствии окислов азота, которые в данном случае добавляют в виде KNO_2.

Было замечено каталитическое влияние на скорость реакции нитрования трифторида бора [22]. Детальное исследование показало, что последний одновременно является и водоотнимающим средством, а это также облегчает протекание реакции нитрования [22, 23].

При прибавлении достаточного количества BF_3 можно проводить реакцию нитрования стехиометрическим количеством азотной кислоты.

$$ArH + HNO_3 + BF_3 \longrightarrow ArNO_2 + BF_3 \cdot H_2O$$

Если по окончании реакции прибавить достаточное количество воды, чтобы превратить $BF_3 \cdot H_2O$ в $BF_3 \cdot 2H_2O$, то этот последний можно отогнать в вакууме в виде тяжелой бесцветной жидкости. Фторид бора из дигидрата освобождают прибавлением фторида кальция и последующим нагреванием продукта взаимодействия.

$$2BF_3 \cdot 2H_2O + CaF_2 \longrightarrow Ca(BF_4)_2 + 4H_2O$$

$$Ca(BF_4)_2 \longrightarrow 2BF_3 + CaF_2$$

Найдено, что при нитровании двуокисью азота бензола и толуола в парообразном состоянии на различных катализаторах лучшим является силикагель [24]. Однако действие этого катализатора весьма слабо.

Большое влияние на процесс нитрования оказывает нитрат ртути. Впервые это было установлено Гольдерманом для антрахинона

[25], а позже проверено для ряда веществ: бензола [26], толуола [27], нафталина [28], бензойной кислоты [29] и др [30]

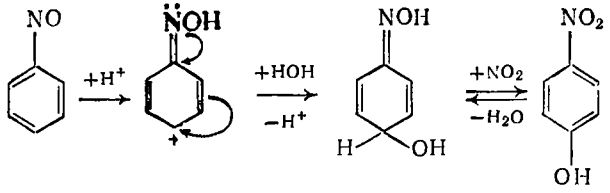
Вольфенштейн и Бетерс [26] заметили, что при взаимодействии азотной кислоты умеренной концентрации с бензолом в присутствии ртутной соли выделяется значительное количество окислов азота. Исследуя это явление, они установили, что основными продуктами реакции являются оксинитросоединения: динитро- и тринитрофенол и в небольших количествах нитробензол. Было выяснено, что реакция зависит от концентрации азотной кислоты: концентрированная азотная кислота (а также серно-азотная кислотная смесь) в присутствии ртутной соли дает только нитробензол; при применении разбавленной азотной кислоты снижается количество образующегося нитробензола, но одновременно увеличивается количество нитрофенолов. Добавка ртутного катализатора не дает окислительного эффекта в случае нитрования ароматических соединений, содержащих нитрогруппы [29, 31]. Нитрование азотной кислотой в присутствии ртути, приводящее к образованию нитрооксисоединений, называют *окислительным нитрованием*. Окислительное нитрование бензола до динитрофенола разработано и может быть внедрено в промышленность [32—35].

Значение ртути при окислительном нитровании выяснено в работах [32, 33, 35, 36], где показано, что находящийся в реакционной массе нитрат ртути реагирует с нитруемым соединением, образуя смешанное ртутьорганическое соединение — арилмеркуронитрат:

$$ArH + Hg(NO_3)_2 \rightleftarrows ArHgNO_3 + HNO_3$$

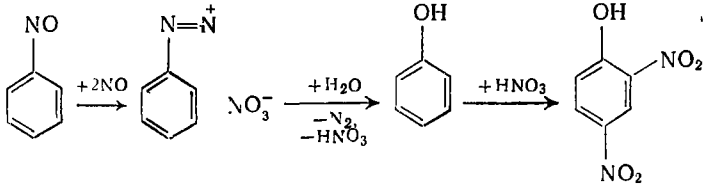
С увеличением концентрации азотной кислоты глубина меркурирования уменьшается. В отсутствие окислов азота реакция дальше не идет. Ртутьорганическое соединение взаимодействует с азотной кислотой, регенерируя исходный углеводород (до установления равновесия) [32, 33], в присутствии окислов азота образуется нитрозосоединение.

Нитрозосоединения в азотной кислоте, содержащей окислы азота, могут перейти в оксинитросоединения двумя различными путями. Бо́льшая часть (90%) нитрозосоединения восстанавливается в производное гидроксиламина с последующим окислением его до нитрофенола:



Меньшая часть (10%) под действием окислов азота превращается в диазоний-нитрат, который разлагается с образованием

фенола, легко превращающегося в нитрофенол [37, 38]:



Наиболее медленной реакцией, определяющей скорость всего процесса, является образование фенилмеркуронитрата.

Скорость каталитического нитрования бензола сильно возрастает с повышением концентрации кислоты (например, при увеличении содержания HNO_3 с 47,5 до 60% скорость возрастает в 100 раз) Это обусловлено повышением растворимости бензола и увеличением активности иона ртути, вследствие понижения степени его гидратации [36]

В работе [32] на примере оксинитрования толуола показано, что соотношение скоростей реакции превращения нитрозосоединения по обоим направлениям зависит от природы нитрозосоединения и состава реакционной среды. Превращению нитрозосоединения в *п*-оксигидроксиламин благоприятствуют увеличение концентрации кислоты и повышение температуры Увеличение концентрации NO ускоряет превращение нитрозосоединения в диазосоединение

Фенилмеркуронитрат как промежуточный продукт реакции был выделен рядом авторов [33, 35], а в работах [36, 37, 39, 40] было доказано его дальнейшее превращение

Образующийся мононитрофенол нитруется до ди- и тринитрофенола более концентрированной азотной кислотой. Если азотная кислота не содержит окислов азота, то идет распад ртутьорганического соединения [32]:

$$ArHgNO_3 + HNO_3 \rightleftarrows ArH + Hg(NO_3)_2$$

При достаточной концентрации азотной кислоты происходит замещение ртути на нитрогруппу [41].

Добавление к ртути алюминия (~2%) и магнезии (~5%) повышает ее каталитическое действие [42].

При нитровании фенантрена добавление в азотную кислоту ртути приводит к повышению выхода нитрофенантрена на 13% без внедрения оксигруппы [43].

Нитрование азотной кислотой с отгонкой воды

Существенным недостатком наиболее распространенного метода нитрования является необходимость применения серной кислоты Регенерация серной кислоты из отработанной, содержащей кроме воды соединения азота и органические вещества, требует специальной аппаратуры и затрат тепла.

Имеется ряд предложений [44, 45], предусматривающих проведение нитрования азотной кислотой без серной кислоты. Образующуюся при реакции воду удаляют выпариванием ее в виде азеотропной смеси с избытком нитруемого соединения или специально добавленным растворителем (инертным к азотной кислоте).

Многие углеводороды образуют с водой азеотропную смесь. Так, бензол дает с водой смесь, кипящую при 69 °С, а толуол — при 84,1 °С. В то же время температуры кипения отдельных компонентов много выше: бензола 80,4 °С, толуола 110,8 °С. Поддерживая температуру в реакторе равной температуре кипения азеотропа, можно удалить воду, образующуюся в процессе реакции нитрования. Преимущество данного метода в том, что при нем не получается отработанной кислоты и, следовательно, нет необходимости в регенерации.

При этом способе парами воды увлекается значительное количество азотной кислоты. Для устранения этого, а также для возврата углеводорода из его азеотропа с водой применяют ректификационную колонну. Так как разница в температурах кипения между испаряющимися компонентами большая, то для дистилляции при атмосферном давлении колонна должна иметь небольшое число тарелок.

Для разделения постоянно кипящей смеси рядом с холодильником, где смесь концентрируется, ставят промежуточный отстойник. В отстойнике углеводород и вода расслаиваются, и углеводород снова спускают в реактор. Таким образом, если скорость нитрования регулируется скоростью отвода образовавшейся воды, то с помощью подбора колонны может поддерживаться нужная концентрация азотной кислоты. Нитрование при этом проводится минимально необходимым количеством азотной кислоты.

Преимуществом такого рода нитрования, кроме устранения расхода серной кислоты и необходимости ее регенерации, является отсутствие охлаждения и высокая производительность. Процесс легко осуществляется непрерывным методом. Недостаток — необходимость использования высококачественной нержавеющей стали.

Реакционная вода в виде азеотропной смеси может быть отогнана в случае нитрования бензола и в присутствии серной кислоты, с той лишь разницей, что отгонку нужно вести под вакуумом. К концу нитрования получаются нитробензол и серная кислота той же концентрации, что и исходная, пригодная для повторного применения.

Следует иметь в виду, что при достаточном разбавлении и высокой (выше 100 °С) температуре разбавленная азотная кислота не реагирует с ароматическим ядром, а действует на боковую цепь (согласно реакции Коновалова). Поэтому при нитровании высококипящих веществ воду можно отогнать в виде азеотропной смеси со специально добавляемым разбавителем, например низкокипящими углеводородами нефти.

Нитрование солями азотной кислоты

Этот способ нитрования ароматических соединений утратил промышленное значение с момента возникновения производства синтетической азотной кислоты (начало XX в.). Нитрую-

щее действие солей азотной кислоты в смеси с другими кислотами (чаще всего, серной) объясняется взаимодействием реагентов с образованием нитроний-иона:

$$NaNO_3 + 2H_2SO_4 \rightleftarrows NO_2^+ + 2HSO_4^- + Na^+ + H_2O$$

Некоторым преимуществом этого способа является возможность применять абсолютно безводное нитрующее средство и (что очень важно) не содержащее азотистой кислоты. Подобные нитрующие смеси не вызывают окислительных процессов [21, 46]. Недостатком их является невозможность (в настоящее время) использовать отход нитрования — бисульфат натрия. С этой точки зрения более рационально применять аммиачную селитру, так как бисульфат аммония может быть использован как удобрение.

Более поздняя работа [47] опровергает вывод о снижении интенсивности окислительных процессов при нитровании солями азотной кислоты. Так, нитрование толуола смесью нитрата калия с концентрированной серной кислотой привело к образованию, наряду с нитротолуолом, *м*-нитробензальдегида, выход которого увеличивался с повышением температуры.

Георгиевский [48] нашел, что скорость нитрования ароматических соединений смесью серной кислоты с различными азотнокислыми солями зависит от природы нитруемого вещества и нитрата, а также от количества серной кислоты. Предложено нитрование кремнийорганических соединений вести нитратом меди [49]. Влияние катионов на нитрующую активность солей показывает следующий ряд [50—52]:

$$H < NH_4 < K < Na < Ag < Li$$

Разработано нитрование смесями нитратов с высококонцентрированным фтористым водородом [53, 54]. Катализаторы Фриделя — Крафтса ($AlCl_3$, $FeCl_3$, $SiCl_4$, BF_3) также способствуют нитрующей активности смесей нитратов с серной кислотой, они рекомендуются даже для промышленного использования [55]. Лучшее каталитическое действие оказывают $AlCl_3$ и BF_3.

Предложено проводить нитрование стабильными солями нитрония: тетрафторборатом [56], гексафторсиликатом и гексафторантимонатом нитрония [51], а также хлористым нитрилом [58].

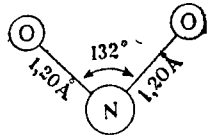
Исследовано нитрование бензола, фенола и нафталина смесью хлорангидридов кислот с KNO_3 или $AgNO_3$ [59], а также водным раствором нитрата кальция под воздействием гамма-лучей [60].

Нитрование окислами азота

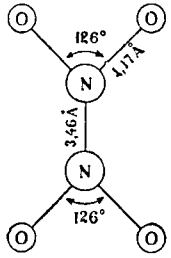
С момента введения в практику способа производства азотной кислоты из окислов азота, получаемых в процессе контактного окисления аммиака, химиков привлекала возможность использовать для нитрования не готовую азотную кислоту, а промежуточный продукт ее синтеза — двуокись азота. Многочисленные работы [61—66], проведенные в этом направлении, показали сравнительно малую целесообразность нитрования окислами азота ароматических соединений. Некоторое значение эта реакция еще может иметь для нитрования алифатических углеводородов.

Двуокись азота имеет температуру кипения 26 °С и плотность при 0 °С 1,49 г/см³ В жидком состоянии двуокись азота находится в виде димера (N_2O_4), в газообразном (при высокой температуре) — в форме мономера (NO_2) [67—69] Двуокись азота дает продукты присоединения по месту двойной связи, образуя не только нитросоединения, но и эфиры азотистой кислоты

Максвел и Мосли [70] составили следующую стереоструктуру NO_2, находящейся в паровой фазе:



Бродли и Робертсон [71] на основании спектров комбинационного рассеяния дали стереоструктуру жидкой N_2O_4



Исследования с помощью изотопного обмена с ^{15}N [72] и спектроскопии [73, 74] показали, что распад N_2O_4 идет согласно уравнению

$$N_2O_4 \rightleftarrows NO^+ + NO_3^-$$

С другой стороны, показана возможность гомолитического распада N_2O_4 на радикалы [75, 76]:

$$N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$$

Обзор работ по двуокиси азота дан в [77].

Исследованиями установлено, что из ароматических соединений легко реагируют с двуокисью азота фенолы [78] и амины [66, 79], давая с нею преимущественно мононитропроизводные. Бензол с двуокисью азота на холоду не реагирует, при нагревании же реакция идет частично в направлении получения тринитробензола и нитробензола, а частично — в сторону окисления и сопровождается образованием тринитрофенола, угольной и щавелевой кислот.

Эта реакция была открыта Вилландом, и он ей приписывает следующую схему [80] По месту двойных связей идет присоединение сразу шести групп NO_2, далее полученный гексанитроциклогексан распадается на три молекулы азотистой кислоты и тринитробензол Дальнейшие исследования реакции показали ошибочность предложенного механизма [81]

Титов в опытах по нитрованию толуола окислами азота обнаружил различие в направлении реакции в зависимости от действия на толуол мономерной или димерной формы двуокиси азота Оказалось, что при сильном разведении двуокиси азота толуолом (повышение степени диссоциации $N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$) резко понижается выход нитротолуолов при одновременном возрастании количества

продуктов нитрования в боковой цепи [81] Насыщение смеси хлором или кислородом сильно ускоряет реакцию [82]

Радикалоподобный характер мономерной формы двуокиси азота дал возможность Титову предположить возникновение свободных радикалов и у нитруемого соединения

$$RH + NO_2 \longrightarrow R\cdot + HNO_2$$

Далее взаимодействие радикала с двуокисью азота должно привести к образованию нитросоединений

$$R\cdot + NO_2 \longrightarrow RNO_2 \text{ или } R\cdot + N_2O_4 \longrightarrow RNO_2 + \cdot NO_2$$

Нитрование двуокисью азота ароматических соединений в присутствии хлорида алюминия, хлорида железа (III) [65, 78, 83] и фторида бора [84] проходит через стадию образования устойчивого комплекса Вода разлагает полученное соединение, и органический остаток $C_6H_6 \cdot N_2O_4$, отщепляя HNO_2, переходит в нитробензол. Титов [85] предложил механизм этой реакции·

$$3RH + 3N_2O_4 + 2AlCl_3 \longrightarrow RNO_2 + 3NOCl + Al_2Cl_3(OH)_3$$

При этом вначале образуются комплексы, например:

$$RH + N_2O_4 + 2AlCl_3 \rightleftharpoons [RNO_2][AlCl_3] + [AlCl_2OH][NOCl]$$

которые при нагревании распадаются, выделяя нитросоединение.

В качестве активатора при нитровании окислами азота можно применять серную кислоту [86] или фторид бора [87]. Введением серной кислоты в смесь углеводорода и окислов азота достигается полное поглощение последних. На нитрование, однако, используется только 50% окислов азота, другая половина реагирует с H_2SO_4, образуя нитрозилсерную кислоту:

$$C_6H_6 + 2NO_2 + H_2SO_4 \longrightarrow C_6H_5NO_2 + NOOSO_3H + H_2O$$

Целесообразность применения этой реакции зависит от успешного решения вопроса регенерирования 50% двуокиси азота, которые связаны в нитрозилсерную кислоту.

Баттге [88] предлагает для этого проводить окисление нитрозилсерной кислоты по уравнению

$$2HNSO_5 + O_2 + 2H_2O \longrightarrow 2HNO_3 + 2H_2SO_4$$

По Титову этой же цели можно достичь добавлением к реакционной смеси после первой фазы реакции солей надсерной кислоты [85]:

$$ArH + HNSO_5 + K_2S_2O_8 \longrightarrow ArNO_2 + H_2SO_4 + SO_3 + K_2SO_4$$

Ворожцов [89] считает, что процесс нитрования двуокисью азота в присутствии серной кислоты происходит за счет азотной кислоты, образующейся вследствие реакции между двуокисью азота и серной кислотой:

$$2NO_2 + H_2SO_4 \longrightarrow HNO_3 + NOOSO_3H$$

Титов дает несколько иной тип уравнения реакции:

$$ArH + N_2O_4 + nH_2SO_4 \cdot mH_2O \longrightarrow ArNO_2 + HNSO_5 + (n-1)H_2SO_4 \cdot (m+1)H_2O$$

подчеркивая тем самым глубокую связь реакции нитрования с процессом насыщения силового поля (координационного) серной кислоты элементами азотистой кислоты и воды.

В настоящее время с помощью спектров комбинационного рассеяния установлено [90], что в растворах азотистого ангидрида, двуокиси азота и азотного ангидрида в серной кислоте имеются следующие ионы

$$N_2O_3 + 3H_2SO_4 \rightleftarrows 2NO^+ + 3HSO_4^- + H_3O^+$$

$$N_2O_4 + 3H_2SO_4 \rightleftarrows NO^+ + NO_2^+ + 3HSO_4^- + H_3O^+$$

$$N_2O_5 + 3H_2SO_4 \rightleftarrows 2NO_2^+ + 3HSO_4^- + H_3O^+$$

Ион NO_2^+ является активным нитрующим агентом. Титов [7] еще в 1941 г показал способность пятиокиси азота к гетеролитическому распаду с образованием катиона нитрония.

Активатором при нитровании такими окислами азота, как N_2O_5 и N_2O_3, является фторид бора, который образует с ними комплексы типа $[F_3B \leftarrow ONO]^-NO_2^+$ и $[F_3B \leftarrow NO_2]^-NO^+$ [91, 92], являющиеся нитрующими агентами. Комплексы N_2O_3 с ароматическими углеводородами дают также соли диазония [93, 94].

Хлористый нитрил NO_2Cl является по отношению к ароматическим соединениям нитрующим и хлорирующим агентом [95, 96]. Аналогичное действие, по-видимому, может оказывать и фтористый нитрил NO_2F [97—99].

Замечено, что при применении в качестве нитрующего агента окислов азота без добавок изменяется ориентация вступающей нитрогруппы по сравнению с ориентацией в случае использования для нитрования азотной кислоты [87, 100].

Нитрование мягкими нитрующими средствами

Прямое нитрование легко окисляющихся ароматических соединений может быть осуществлено мягкими нитрующими средствами: органическими нитратами или алифатическими нитросоединениями в слабокислой, нейтральной или даже щелочной среде. Органические нитраты — этилнитрат, бензоилнитрат и другие — обладают слабым нитрующим действием, но не вызывают окисления. Поэтому их можно применять для нитрования таких легкоокисляющихся веществ, как амины [101]. Например, этилнитрат нитрует анилин и первичные алифатические амины до мононитропроизводных. В присутствии же щелочи (фениллитий, бутиллитий), а также хлорида алюминия или серной кислоты процесс идет более энергично [102]. Бензоилнитрат в растворе четыреххлористого углерода или хлороформа нитрует бензол, толуол и мезитилен до мононитропроизводных [103], при взаимодействии бензоилнитрата с полиалкилзамещенными бензолами в некоторых условиях нитрогруппа вступает не в ядро, а в боковую цепь [104].

Нитрующее действие этилнитрата в растворе серной кислоты Титов [85] приписывает образованию катиона нитрония NO_2^+. Аналогичный взгляд высказал Ронушинский [105] относительно нитрующего действия раствора глицеринтринитрата в серной кислоте:

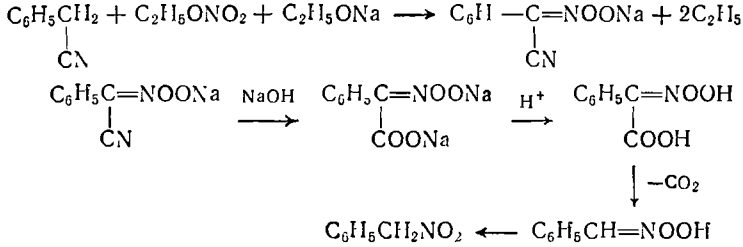
$$C_3H_5(ONO_2)_3 + H_2SO_4 \rightleftarrows C_3H_5(ONO_2)_3H^+ + HSO_4^-$$

$$C_3H_5(ONO_2)_3H^+ \rightleftarrows C_3H_5(OH)(ONO_2)_2 + NO_2^+$$

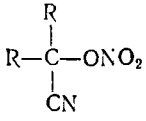
Нитрующее действие на ароматические углеводороды оказывают также сернокислотные растворы нитратов целлюлозы [106] и азотнокислые эфиры полиспиртов (маннитгексанитрат, пентаэритриттетранитрат и др.) [107]

Ацетилнитрат CH_3COONO_2 является более энергичным нитрующим средством [108, 109], чем бензоилнитрат [110]. Ароматические соединения нитруются ацетилнитратом до мононитропроизводных с выходом близким к теоретическому [13, 108]. Преимущество ацетилнитрата перед бензоилнитратом состоит в том, что его легче получить и, кроме того, вместо трудноудаляемой бензойной кислоты образуется уксусная кислота [110]

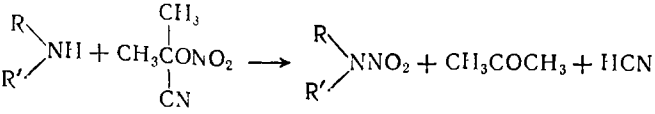
Соединения, содержащие активную метиленовую группу, могут нитроваться азотнокислыми эфирами в присутствии алкоголята натрия, например, бензилцианид может быть пронитрован до фенилнитрометана [111, 112]



Нитрование алкилнитратом обычно сопровождается побочной реакцией — алкилированием [113] Для исключения этого нежелательного явления была сделана попытка изменить структуру алкилнитрата, облегчив в нем отрыв нитрогруппы. Так как гидролиз алкилнитратов протекает с разрывом связи O—N [114], то для ослабления этой связи в алкильную группу вместо водорода был введен хлор Полученный трихлорэтилнитрат реагирует с аминами без алкилирования [115—117] Таким образом, для чистого нитрования без алкилирования необходимо, чтобы алкилнитрат не содержал α-водородных атомов, а также должен быть устранен сольволиз и облегчен разрыв связи O—N. Поэтому молекула алкилнитрата должна содержать электроотрицательную группу. Этим требованиям отвечают цианги дринитраты:



Например, ацетонитрат циангидрина хорошо нитрует амины без алкилирования [115, 116]



Для этих же целей могут применяться циклопентанон- и циклогексанонциангидринитрат Мягким нитрующим эффектом обладают также некоторые органические основания (нитрат пиридина [118], нитрат пикрилпиридиния [119, 120], первичные нитрамины, например нитрогуанидин, гексоген [121]) Алифатические нитросоединения, такие, как тетранитрометан и гексанитроэтан, в присутствии щелочи проявляют нитрующие свойства [122] Так, согласно патенту США [123], при обработке 1-нитроалканов или 1,1-динитроалканов тетранитрометаном в

водно-метанольном растворе в присутствии сильнощелочных агентов ($NaOCH_3$ для 1-нитроалканов и NaOH для 1,1-динитроалканов) происходит вступление одной нитрогруппы

В работе [124] исследовали кинетику и механизм нитрования фенолов тетранитрометаном в водном растворе Показано, что скорость этой реакции определяется стадией образования промежуточного комплекса с переносом заряда от феноксидного иона к тетранитрометану и последующего переноса электрона от феноксида к тетранитрометану, приводящего к разрыву связи N—C в $C(NO_2)_4$. Далее следуют быстрые реакции образования аниона тринитрометана, нитрофенола, нитрит-иона и продукта присоединения фенола Последние два получаются из свободных радикалов феноксида и NO_2•. Схема выглядит следующим образом.

Стадия, определяющая скорость·

$$x\mathrm{PhO}^- + \mathrm{C(NO_2)_1} \rightleftharpoons \text{комплекс с переносом заряда} \xrightarrow{e,\ \text{перенос}} \longrightarrow [x\mathrm{PhO}\bullet + \mathrm{NO_2}\bullet + (\mathrm{NO_2})_3\mathrm{C}^-]$$

Быстрые стадии·

$$[x\mathrm{PhO}\bullet + \mathrm{NO_2}\bullet + (\mathrm{NO_2})_3\mathrm{C}^-] \longrightarrow \mathrm{NO_2}x\mathrm{PhO}^- + (\mathrm{NO_2})_3\mathrm{C}^-$$

$$[x\mathrm{PhO}\bullet + \mathrm{NO_2}\bullet + (\mathrm{NO_2})_3\mathrm{C}^-] \longrightarrow x\mathrm{PhO}\bullet + \mathrm{NO_2}\bullet + (\mathrm{NO_2})_3\mathrm{C}^-$$

$$\mathrm{NO_2}\bullet + x\mathrm{PhO}^- \longrightarrow x\mathrm{PhO}\bullet + \mathrm{NO_2^-}$$

$$n x\mathrm{PhO}\bullet \longrightarrow \text{продукты присоединения}$$

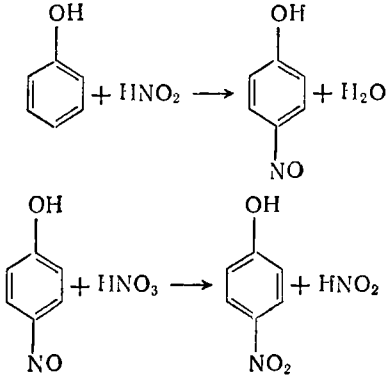
Использование для нитрования азотистой кислоты

При нитровании фенола и других высокореакционноспособных соединений разбавленной азотной кислотой азотистая кислота играет роль катализатора [125, 126]. Арналь [127] показал, что азотистая кислота не только возбуждает реакцию, но и взаимодействует с фенолом:

$$\mathrm{HNO_3} + \mathrm{HNO_2} \longrightarrow \mathrm{N_2O_4} + \mathrm{H_2O}$$

$$\mathrm{C_6H_5OH} + \mathrm{N_2O_4} \longrightarrow \mathrm{C_6H_4NO_2OH} + \mathrm{HNO_2}$$

При этом скорость реакции прямо пропорциональна концентрации как азотной, так и азотистой кислоты [128] Карташев [129] показал, что азотистая кислота образует с фенолом нитрозосоединение, которое затем окисляется азотной кислотой до нитросоединения:



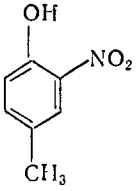
Аналогичную схему дал Вейбель [130]. Титов [85] показал, что разбавленная азотная кислота нитрует только в присутствии азотистой кислоты, которая, по его мнению, является поставщиком нитрующего NO_2^+ и нитрозирующего NO^+ агентов. Ингольд же [131] считает, что азотистая кислота взаимодействует с ароматическим соединением только посредством нитрозоний-иона NO^+, который образует нитрозосоединение, окисляющееся затем азотной кислотой в нитросоединение.

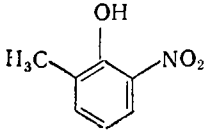
$$ArH + NO^+ \longrightarrow ArHNO^+ \longrightarrow ArNO + H^+$$

$$ArNO + HNO_3 \longrightarrow ArNO_2 + HNO_2$$

Нитрозосоединение было выделено как промежуточный продукт при нитровании анизола в присутствии азотистой кислоты [132]. Азотистая кислота способна нитровать ароматические амины [133—138] и фенолы [139, 140].

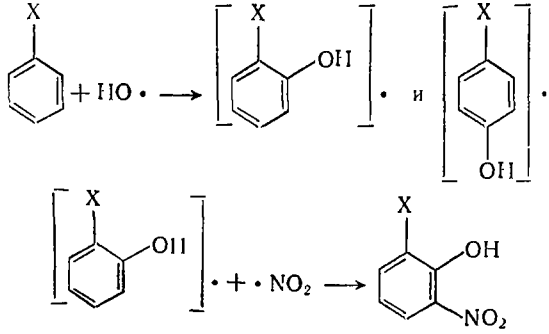
Очень интересное действие на ароматические углеводороды оказывает азотистая кислота, смешанная с перекисью водорода. Как установлено [141—149], в подобных смесях азотистая кислота превращается в надазотистую кислоту HO—ONO. Последняя, вступая в реакцию с ароматическим углеводородом, дает наряду с обычным нитросоединением оксисоединение, а также сразу оксинитросоединение. Например, толуол наряду с нитротолуолами образует нитрокрезолы:





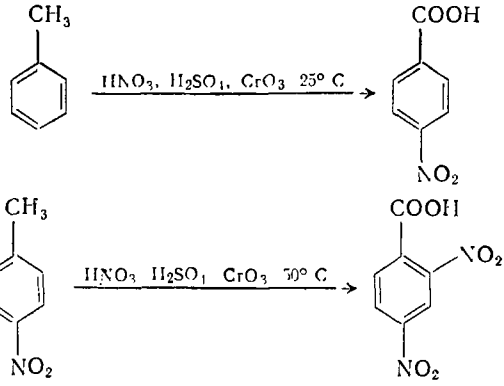
Полагают [149], что нитрующее действие надазотистой кислоты состоит в образовании свободного ароматического радикала, который реагирует с двуокисью азота, получающейся из надазотистой кислоты:

$$HOONO \longrightarrow HO\cdot + \cdot NO_2$$



Разработан еще один интересный метод нитрования в присутствии сильного окислителя [145]. При обработке ароматических

углеводородов, имеющих боковую цепь, нитрующей смесью, в которую добавлен CrO_3, происходит одновременно нитрование ядра и окисление боковой цепи. Например:



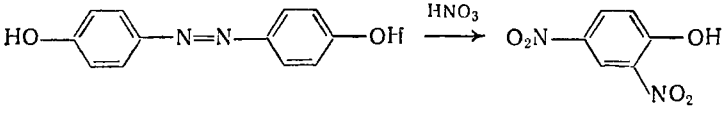
Метильная группа в нитрозамещенных ароматических углеводородах может быть замещена на гидроксил [146].

Другие методы введения нитрогруппы

Сульфо-, амино- или диазогруппы могут быть сравнительно легко замещены на нитрогруппу. Этот способ введения нитрогруппы имеет большое значение. Например, в случае необходимости дополнительно к первой ввести вторую нитрогруппу в орто- или пара-положение, прибегают к получению вначале амино- или диазопроизводного и затем замещают эти группы нитрогруппой по Зандмейеру [150] путем смешения нейтрального раствора диазонийнитрата с эквивалентным количеством нитрита; последующее смешение с взмученной порошкообразной закисью меди приводит к образованию нитропроизводного. При этой реакции вначале образуется диазонийнитрит, который превращается в нитросоединение:

$$ArN{=}NONO_2 + NaNO_2 \longrightarrow ArN{=}N{-}O{-}NO + NaNO_3$$
$$ArN{=}NONO \longrightarrow ArNO_2 + N_2$$

Азогруппа может заместиться на нитрогруппу при нитровании [151]

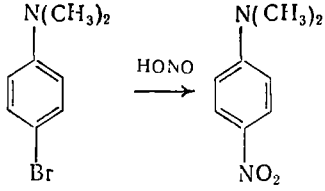


Замещение сульфогруппы на нитрогруппу проводят обработкой сульфопроизводных азотной кислотой. Эта реакция имеет большое значение при получении полинитропроизводных фенола.

В определенных условиях нитрование по этому способу протекает без значительных окислительных процессов. Так, некоторые фенолсульфокислоты, которые в большинстве случаев легко получаются из фенолов и концентрированной серной кислоты, могут быть превращены действием азотной кислоты в нитрофенолы. При нитровании фенола по этому способу легче всего замещается сульфогруппа, находящаяся в пара-положении к гидроксилу [152]. Этим способом пользуются при получении пикриновой кислоты [153] и ряда других продуктов [154]. Для замещения сульфогруппы нитрогруппой можно применять окислы азота [155].

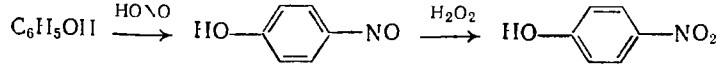
В литературе приводятся сведения о замещении ряда других групп на нитрогруппу: карбоксильной [156, 157], альдегидной [158, 159], кетонной [160], алкильной [161, 162]. В действительности в основе этой реакции лежит деструктивное нитрование, которое сводится к окислению карбонильных и алкильных заместителей до CO_2, последующему декарбоксилированию и вступлению нитрогруппы.

Галоген, находящийся в ядре ароматического соединения, также может быть замещен на нитрогруппу действием азотистой кислоты [163, 164], например, на солянокислый раствор бромдиметиланилина [163]:

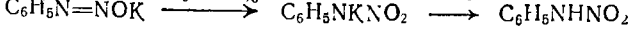


В полибром- или полииодпроизводных фенола один из галогенов замещается на нитрогруппу при обработке их нитритом натрия и уксусной кислотой [165—173].

Нитросоединения могут быть получены окислением нитрозогруппы [174]



окислением диазогруппы



и окислением аминогруппы [175—180]. Последний метод применяют в промышленности.

Окисление аминогруппы проводят кислотой Каро H_2SO_5 (которую получают взаимодействием серной кислоты с перекисью водорода) и перуксусной кислотой [181—183], раствором перекиси натрия [184] и кислым раствором персульфата аммония с добавлением серебра как катализатора [185]

С высокими выходами (54—100%) нитропроизводные бензольного ряда получаются при окислении анилина и различных его производных перокситрифторуксусной кислотой, приготовляемой смешением трифторуксусного ангидрида или трифторуксусной кислоты с 90%-ной перекисью водорода [186].

Известен еще ряд способов введения нитрогрупп, не имеющих, однако, практического значения для получения ВВ.

Из всех перечисленных выше способов введения нитрогруппы промышленное значение при синтезе ВВ имеют только четыре: нитрование серно-азотной кислотной смесью, нитрование чистой азотной кислотой или в среде уксусной кислоты, в присутствии уксусного ангидрида и замена сульфогруппы на нитрогруппу. Перспективными являются также способы нитрования с отгонкой воды и нитрование в присутствии нитрата ртути.

ЛИТЕРАТУРА

1 Crater W, Ind Eng. Chem, **40**, № 9, 1627 (1948).
2 Sparks A, J Org Chem, **31**, 2299 (1966); Dou H, Vernin G, Metzger J, C. r., **267**, 1515 (1968).
3 Martin A. P., J Am Chem. Soc, **80**, 5329 (1958), **81**, 5332 (1959)
4 Коновалов М. И, Ж, **37**, 537 (1905), **25**, 389, 472 (1893); Шорыгин П. П., Соколова А М, Ж, **62**, 673 (1930), Traynard P., Robert A, Bull Soc chim. France, № 11—12, 1360 (1954).
5. Chedin J., Féneant S, C. r., **229**, 115 (1949).
6 Мискиджьян С. П, Трифонов Н. А, ЖОХ, **17**, 1034, 1231, 2216 (1947); Малькова Т. В., ЖОХ, **24**, 1157 (1954)
7. Титов А И., ЖОХ, **11**, 1125 (1941); **18**, 455, 465, 473, 534, 1313 (1948); **24**, 78 (1954); Генич А П., Еременко Л. Т., Никитина Л. А, Изв АН СССР, Сер. хим, № 4, 757 (1967).
8. Mine S, Kecki Z, Roczn Chem, **27**, 529 (1953).
9 Mine S., Kecki Z., Osiecki S, Bull Acad. Polon. Sci, cl III, **5**, 343 (1957).
10 Hughes E. D, Ingold C. K, Reed R J., J. Chem Soc (London), **1950**, 2400, Hoggett J. G, Moodie R. B., Schofield K, J Chem. Soc, Ser. B, **1969**, 1.
11. Paul M. A, J. Am. Chem Soc, **80**, 5329 (1958); Bordwell F G, Garbusch E Q, J. Am. Chem. Soc., **82**, 3588 (1960); Ridd J. H, Accounts Chem Res, **4**, № 7, 248 (1971).
12 Pictet A, Geneguand P, Ber, **36**, 2225 (1903)
13 Chohen F. H., Wibaut J P., Rec. trav chim., **54**, 409 (1935), Bodr N, Dewar M., Tetrahedron, **25**, № 24, 5777 (1969).
14 Gold V., Hughes E, Ingold C K, J Chem Soc. (London), **1950**, 2467
15. Pictet A., Geneguand P, Ber., **35**, 2526 (1902), Hodgson H, Elliot M, J. Chem. Soc. (London), **1936**, 1151; Fischer A, Packer J, Vaughan J, Wright G, J Chem. Soc. (London), **1964**, 3687; Fischer A, Read A, Vaughan J., J Chem. Soc (London), **1964**, 3691, Lynch B, Chen C, Wigfield Y., Canad. J. Chem, **46**, 1141 (1968).
16 Тронов Б В., Камай Г. Х, Коваленко А. Г., Ж, **60**, 1013 (1928); Bordwell F. G, Garbusch E W, Jr., J Org Chem., **27**, 3049 (1960), J. Am. Chem Soc., **82**, 3588 (1960).
17. Bourne E., Stacey M., Tatlow I., Tadder I., J. Chem. Soc. (London), **1952**, 1695
18. Славинская Р. А., ЖОХ, **27**, № 5, 1160 (1957)
19. Dalmon R., C. r., **207**, 473 (1938); **211**, 782 (1941); Mém. Serv. Chim L'Etat, **30**, 191 (1943); **31**, 58 (1944).
20. Генич А. П., Еременко Л. Т, Никитина Л А, Изв. АН СССР, Сер хим, № 1, 66 (1966).
21. Коновалов М И, Ж, **33**, 393 (1901); Топчиев А В, Нитрование углеводородов и других органических соединений, Изд АН СССР, 1956, стр. **417**,

22 Thomas R J, Anzilotti W F., Hennion G F., Ind. Eng Chem., **32**, 408 (1940), Kispersky J, Klager K, J Am Chem Soc, **77**, 5433 (1955), пат. США 2311212; C. A., **1943**, 5077; пат. США 3293310, 1966.
23. Hetherington G, Robinson P, J. Chem. Soc. (London), **1954**, 3512; Ward E. R, Chem. Ind., **12**, 195 (1956).
24 McKee R, Wilhelm R, Ind. Eng Chem., **28**, 662 (1936).
25 Holdermann H, Ber, **39**, 1250 (1906).
26 Wolffenstein R, Bäters O., герм. пат. 194883, 1906, Ber, **46**, 586 (1913); C, I, 1106 (1913)
27 Blechta F, Patek K, Z. Schiess- u. Sprengstoffw., **22**, 314 (1927).
28 Enz W, Pfister K, Helv. Chim Acta, **13**, 194 (1930); McKee R, J. Soc. Chem. Ind., **46**, 261 (1927); C, II, 910 (1927).
29 Wolffenstein R, Paar W., Ber, **46**, 589 (1913).
30 Петрович П. И., ЖПХ, **32**, 353 (1959); ЖОХ, **29**, 2387 (1959); **30**, 2808 (1960).
31. Davis T, Worrall D., Drake N, Helmkamp R., Young A, J. Am. Chem Soc, **43**, 594 (1921).
32 Титов А. И, Барышникова А. Н., ЖОХ, **17**, 829 (1947); **22**, 1335 (1952), **27**, 2040 (1957).
33 Титов А. И, Лаптев Н. Г, ЖОХ, **18**, 741 (1948); **19**, 267 (1949); Лаптев Н. Г., в кн.: Реакции и методы исследования органических соединений, т 7, Госхимиздат, 1958, стр 223; Петрович П. И., ЖПХ, **32**, 353 (1959).
34 Bachman W E, Chemerda J. M, Deno N. C., Horning E. C., J. Org Chem, **13**, 390 (1948).
35 Carmack M. и др., J. Am Chem Soc., **69**, 785 (1947).
36 Westheimer F., Segel E., Schramm R, J. Am. Chem Soc, **69**, 773 (1947).
37. Bamberger E, Ber., **30**, 506 (1897); **32**, 3546 (1899).
38 Несмеянов А. Н., ЖОХ, **9**, 771 (1939).
39 Baeger A, Ber, **7**, 1638 (1874).
40 Smith L. I, Taylor F L, J. Am Chem Soc., **57**, 2460 (1935).
41 Schaarschmidt A, Hoffmier H., Ber., 58, 1047 (1925)
42 Wright C F, Ind. Eng. Chem, **40**, 1281 (1948).
43 McKie P V, J Soc Chem Ind., **46**, 261 (1927).
44 Mares J. R, пат. США 2370558, 1945; C A, **39**, 3799 (1945); Castner J B, пат США 2256999, 1941; C. A, **36**, 96 (1942); Kokatnur V. R, пат США 2435314, 2435544, 1948; C. A, **42**, 2988, 5050 (1948); Othmer D. F, Jacobs J. J., Levy J. F., Ind. Eng Chem, **34**, 286 (1942), Othmer D F., Kleinhaus H.-L., Ind. Eng. Chem., **36**, **447** (1944).
45 Bryant G., Bachman W, Addison L., Hewetti J., J. Org. Chem, **17**, 906 (1952)
46 Степанов А В, Ж, **50**, 309 (1918).
47. Ушаков С. Н, Фрейдберг Е. Н, Изв. АН СССР, Отд хим. наук, **1950**, 268.
48 Георгиевский В Г, Труды Всесоюзной промышленной академии им. И В Сталина, № 2, 27 (1940); РЖХим, **4**, № 6, 111 (1941).
49 Benkeser R, Brumfield P, J. Am Chem Soc, **73**, 4770 (1951).
50 Klemenz A, Schöller R, Z anorg. Chem., **141**, 231 (1924)
51 Lauer K, Oda R, J prakt Chem, **144**, 176 (1936); Ber, **69**, 1061 (1936).
52 Lantz R., Bull Soc. chim France, **6**, 280, 289, 302 (1939).
53. Fredenhagen K, герм. пат. 529638, 1930; Finger G C., Reed F. H, Meynert E W, Weiner A M, J. Am. Chem. Soc., **73**, 149 (1951).
54. Gowan J. E, Wheeler T. S, Name Index of Organic Reactions, London, 1960.
55 Франц пат 370376, 1964
56 Kreichbull P, Zollinger H, Tetrahedron Letters, **1965**, 1739; Olah G A., Kuhn S J, Flood S. H., J. Am Chem Soc, 83, 4571, 4581 (1961); Olach G A, Kuhn S J, J Am Chem Soc., **84**, 3684, 3687 (1962).
57. Olah G, Kuhn S, Mlinko A, J. Chem. Soc (London), **1956**, 4257.
58 Price C, Sears C., J. Am. Chem. Soc., **75**, 3276 (1953).

59 Окоп К, Roczn Chem, 46, № 4, 631 (1966).
60. Broszkiewicz R, Minc S, Zagorski Z. Bull Acad Polon Sci, Sér. chim, 8, 103 (1960)
61 Hasenbach, J prakt Chem, 4, 17 (1871).
62 Leeds A R., Ber, 13, 1993 (1880); 14, 482 (1881)
63 Liebermann C, Lindemann L, Ber, 13, 1584 (1880)
64 Meisenheimer J, Ann der Chem, 330, 147 (1904).
65 Schaarschmidt A, Angew Chem., 34, 933 (1924).
66 Schaarschmidt A, Balcerkiewicz H, Gante J, Ber, 58, 499 (1925).
67. Giangue W F, Kemp I. D, J. Chem Phys, 6, 40 (1938).
68 Millen D J, Sinnott K. M, Chem. a Ind, 1955, 588
69 Addison C., Lewis J, J. Chem Soc (London), 1935, 1837
70 Maxwell L R, Mosley V M, J Chem. Phys, 8, 738 (1940)
71. Broadley J S, Robertson J M, Nature, 164, 915 (1949)
72. Clusius K., Vecchi M, Helv. Chim Acta. 36, 930 (1953)
73 Goulden L. D, Millen D J, J Chem Soc. (London), 1950, 2620
74 Millen D, Watson D, J Chem Soc (London), 1957, 1369
75 Goulden L D, Lee W N., Millen D. J. J. Chem Soc (London), 1959, 734
76. Shechter H, Conrad F, J Am Chem Soc, 75, 5610 (1953).
77 Gray P, Yoffe A, Quart. Rev Chem Soc, 9, 362 (1955).
78 Шорыгин П П, Топчиев А. В., ЖОХ, 5, 549 (1935); 7, 193 (1937); 8, 981, 986 (1938)
79. Battegay M, Kern W., Bull Soc. chim. France, 43, 120 (1928)
80 Wieland H, Ber, 54, 1776 (1921)
81. Титов А И, ЖОХ, 22, № 8, 1329 (1952).
82 Топчиев А В, Алания В П, ДАН СССР, 67, 297 (1949).
83 Богданов М И, Анилокрасочная пром, 4, 133 (1933).
84 Bachman G, Feuer H, Bluestein B, Yogt C J. Am Chem. Soc 77, 6188 (1955).
85. Титов А И, Барышникова А Н, ЖОХ, 6, 1800 (1936); Титов А И, ЖОХ, 7, 591, 667 (1937); 10, 1878 (1940); 11, 1125 (1941); 16, 1896 (1946); 17, 385 (1947); 19, 517 (1949).
86 Pinck A. D., J Am Chem Soc, 49, 2536 (1927).
87. Bachman H T, J Am Chem Soc, 79, № 6, 4370 (1957).
88 Battegay M, Bull Soc chim. France, 43, 109 (1928).
89. Ворожцов Н Н (ст.), Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей, Госхимиздат, 1960
90 Miller D. J, J Chem Soc (London), 1950, 2606
91 Bachman G, Hokama T, J Am Chem. Soc, 79, 4370 (1957)
92 Bachman G B, Dever J L., J Am Chem Soc, 80, 5871 (1958).
93. Tedder J. M, J. Am. Chem. Soc., 79, 6090 (1957); Tetraheron, 1, 270 (1957).
94. Tedder J, Theaker G, J Chem Soc (London), 1957, 4008; 1958, 2573, Tetrahedron, 5, 288 (1959).
95 Steinkopf W, Kuhnel M, Ber., 75, 1323 (1942).
96 Price C C, Sears C A, J Am Chem Soc, 75, 3276 (1953).
97 Ruff O, Menzel W, Neuman W, J anorg. Chem, 208, 293 (1932).
98 Moisson H., Lebeau P, C. r., 140, 1621 (1905).
99 Aynsley E., Heterington G, Robinson P., J Chem Soc. (London), 1954, 1119, 3512.
100 Hodgson T, Kershaw A, J. Chem. Soc. (London), 1930, 277.
101 Butler C W, Ber, 39, 3806 (1906); Backer H, Sammlung, Chem. and Chem Fech Vorträge, 18, 365 (1912)
102. Raudnitz H, Ber, 60, 738 (1927); White W. N., Wolfarth E. F., Klink J R. и др., J Org Chem., 26, 4124 (1961); Winters L. J Learn D B, J. Org Chem, 30, 2471 (1965).
103 Губен И., Методы органической химии, т. IV, кн. 1, Госхимиздат, 1940 стр 293.
104 Willstatter R., Kubli H, Ber, 42, 4152, 4153 (1909).

105 Ropuszyński S, Roczn Chem, **34**, 119, 133 (1960); Plażek E, Ropuszyński S, Roczn Chem, **33**, 397 (1959).
106 Bucherer H, герм пат 333708, 1921.
107 Plażek E, Ropuszyński S, Roczn Chem, 32, 681 (1958).
108 Pictet A, Khotinsky E, Ber, **40**, 1163 (1907).
109 Ingold C K, Smith E, J Chem Soc (London), **1938**, 905
110 Francis F, J. Chem Soc., **89**, 1 (1906); Ber, **39**, 3798 (1906); Feuer H, Pivawer P., J. Org Chem, **31**, 3152 (1966); Feuer H, Hale A, Golden H, Reitz R, J. Org Chem, **33**, 3622 (1968); Feuer H, Monter R, J Org Chem, **34**, 991 (1969).
111 Wislicenus W, Endres A., Ber, **35**, 1755 (1902); Feuer H., Vincent B, J. Org Chem, 29, № 4, 939 (1964).
112 Meisenheimer J, Ann Chem, **355**, 284 (1908).
113 Lane E, J Chem Soc. (London), **1953**, 1172.
114 Anbar M, Dostrawsky J., Samuel D, Yoffe A, J. Chem Soc (London), **1954**, 3603; Merrow R, J. Am Chem Soc, **76**, 4522 (1954).
115 Emmons W D., J Am. Chem Soc., **76**, 3470 (1954).
116 Emmons W. D, Freeman J. P, J Am. Chem. Soc, **77**, 4387, 4391, 4416, 4673 (1955).
117. Emmons W. D., McCallum K S, Freeman J P., J Org Chem, **19**, 1472 (1954)
118 Battegay M, Brandt Ph, Bull. Soc chim. France, [4], **31**, 910 (1922).
119 Okoń K, Biul. WAT, № 33, 3 (1957).
120 Okoń K, Hermanowicz F., Biul WAT, № 48, 20 (1959)
121. Davis T. L, Abrams A J, Proc Am Acad Arts, Science, **61**, 437 (1926), Urbanski T., Zylowski J, Bull. Acad. Polon Sci, **15**, 7 (1967)
122 Hantzsch A, Rinkenbeger A, Ber, **32**, 629 (1899); Schmidt E, Fischer H, Ber, **52**, 400 (1919); **53**, 1529 (1920); Alsop F, Kenner J, J. Chem Soc, **123**, 2296 (1923).
123 Пат США 2991315, 1961.
124 Bruice Th C, Gregory M J, Walters S L J Am Chem Soc, **90**, 1612 (1968), Riodran J, Sokolovsky M, Vallace B, J Am. Chem Soc, **88**, 17, 4104 (1966).
125 Martinsen H, Z phys Chem, **59**, 605 (1907).
126. Cohen F H., Wibaut J P, Rec. trav. chim, **54**, 409 (1935).
127. Arnall F, J Chem. Soc, 124, 3111 (1923); **125**, 811 (1924).
128 Zwidzki J, Roczn Chem, **5**, 509 (1925)
129 Карташев А В, Ж, **59**, 819, 833 (1927).
130 Veibel S, Ber, **63**, 1577, 1582 (1930).
131. Hughes E D, Ingold C K., Reed R. I., J Chem Soc (London), **1950**, 2400.
132 Schramm R M, Westheimer F. H, J. Am Chem Soc, **70**, 1782 (1948).
133 Niementowski S, Ber, **20**, 1874 (1887).
134 Koch E, Ber, **20**, 2459 (1887)
135 Pinnov J, Schuster A, Ber, **29**, 1053 (1896).
136 Häussermann C, Bauer E, Ber., **29**, 2083 (1896).
137 Rupe H, Braun A, Zembruski K, Ber, 34, 3522 (1901).
138 Tsuruta T, Oda R, J Chem Soc Japan, Pure Chem Sect, **70**, 65 (1949).
139 Deuinger A, J prakt Chem, 42, 551 (1890).
140 Grundmann Ch, Haldenwanger H, Angew. Chem, **62**, 556 (1950).
141 Bayer A, Willger W, Ber., **34**, 755 (1901).
142 Raschig F, Angew Chem, **17**, 1419 (1904)
143 Schmidlin J, Massini P, Ber, **43**, 1170 (1910).
144 Трифонов И, Z anorg Chem., **124**, 123, 136 (1922).
145 Kortum G, Finck B, Z physik Chem, (13) 48, 32 (1941)
146 Dacons J C, Adolph H. G, Kamlet M J, Tetrahedron, **19**, 791 (1963).
147 Шилов Е А, Рыбаков А А Пал М А, Изв Политехнического ин-та, Иваново Вознесенск, **15**, 85 (1930)
148 Шилов Е. А., Степанова З. С, ЖФХ, **24**, 820 (1950).

149 Halfpenny E, Robinson P, J Chem. Soc (London), **1952**, 928, 938
150 Sandmeyer T, Ber, **20**, 1494 (1887); **33**, 2544 (1900), Ward E. R, Johnson C D, Hawkins J. G, J. Chem Soc. (London), **1960**, 894
151 Robertson P W., J Chem Soc, **103**, 1472 (1913).
152 King H, J Chem Soc, **119**, 2105 (1921)
153 Riche A., J. Am Chem Soc, **42**, 2665 (1920).
154 Leonard N, пат США 2048168
155 Datta R, Varma P, J Am. Chem Soc, **41**, 2930 (1919)
156. Губен И, Методы органической химии, т IV, кн. 1, Госхимиздат, 1949, стр 327.
157 Reverdin F, Ber, **40**, 2442 (1907)
158. Salway A. H, J Chem. Soc, **95**, 1155 (1909).
159. Harding V. S., J. Chem Soc., **105**, 2790 (1914).
160 Barbier H., Bull Soc chim France, **44**, 860 (1928)
161 Gina M, Gazz chim. ital, **49**, I, 158 (1919).
162 Alsthan J., Ber, **53**, 78 (1920).
163. Wuster C, Scheiber A, Ber, **12**, 1816 (1879).
164. Leandri G, Ann chim (Roma), **40**, 620 (1950).
165. Zincke T., J. prakt Chem, **61**, 563 (1900)
166. Raiford L. Ch., Heyl F. W, J. Am Chem Soc., **43**, 209, 393 (1921).
167. Raiford L Ch, Keizer D W, J. Org Chem, **4**, 555 (1939).
168. Raiford L. Ch, Millen G R, J. Am Chem. Soc., **55**, 2125 (1933).
169 Raiford L. Ch., Le Rosen A L, J Am. Chem. Soc, **66**, 1872 (1944).
170 Robertson P. W., J. Chem Soc, **81**, 1475 (1902).
171. Hodgson H H., Smith E. W., J. Chem. Soc. (London), **1931**, 2268; **1935**, 671; **1937**, 76
172 Robertson P W, J Chem Soc, **93**, 793 (1908).
173 Robertson P W, Briscol H V., J. Chem Soc, **101**, 1964 (1912).
174. Kostanecki S, Feinstein B, Ber, **21**, 3119 (1888).
175. Bamberger E, Tschirner F, Ber., **31**, 1522 (1898); **32**, 342, 1677 (1899).
176 Page H J., Hlasman B. R, J Chem. Soc., **123**, 3241 (1923).
177 Brady O. L, Williams P N, J Chem Soc., **117**, 1137 (1920).
178 Holleman A T., Rec trav chim, **49**, 501 (1930).
179 Kopetschni E., герм. пат 363930
180 Kirpal A., Bohm W, Ber, **64**, 767 (1931).
181 D'Ans, Kneip A, Ber, **48**, 1136 (1915).
182 Greenspan F P., Ind Eng Chem, **39**, 847 (1947)
183 Mosby W L., Berry W L, Tetrahedron, **5**, 93 (1959).
184 Frischer O, Frost I, Ber, **26**, 3083 (1893)
185 Witt O., Kopetschni E, Ber, **45**, 1134 (1912).
186 Emmons W. D, J Am. Chem Soc., **76**, 3470 (1954).

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА ОРИЕНТАЦИЮ НИТРОГРУППЫ И СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ НИТРОВАНИЯ

Большое влияние на скорость реакции нитрования, а также на изомерный состав получаемых при этом нитросоединений оказывает природа нитруемого вещества. Для ароматических соединений это влияние в первую очередь определяется заместителем, находящимся в бензольном ядре.

Реакция между ароматическим ядром и электрофильным агентом (к этому типу относится нитрование ароматических соединений) протекает тем легче, чем выше электронная плотность ароматической системы и чем сильнее электрофильные свойства агента. Электронная плотность ядра повышается при наличии заместителей, которые увеличивают на нем электронную плотность

индукционным эффектом *I*, эффектом сопряжения *C* (см. стр. 26) и эффектом гиперконъюгации (см. стр. 30)

Алкил . . . . . $+I$

$-OH < -NH_2 < -NHR < -NR_2 . . . . . +C > -I$

и понижается при наличии заместителей, снижающих электронную плотность:

$-COR$, $-COOH$, $-COOR$, $-CN$, $-SO_3H$, $-NO_2$ . . . . $-C$, $-I$

Галогены . . . . . $+C < -I$

$-\overset{+}{N}R_3$ . . . . . $-I$

Установлено, что новая замещающая группа становится в ароматическом ядре в положение, определяемое природой уже имеющегося заместителя, нового заместителя и характером действующего реагента, а также условиями проведения реакции (температура, катализаторы, растворитель и т. п.). Имеющиеся в бензоле заместители направляют вновь входящий заместитель в определенное положение.

Если уже замещенное бензольное кольцо атакуется электрофильным агентом, то, в общем, возможны три различных продукта замещения: орто-, мета- и пара-.

Для оценки места вступления второго заместителя используют эмпирически найденные правила Голлемана [1—7].

Электронодонорные заместители, увеличивающие электронную плотность ароматического ядра, и галогены, так называемые заместители первого рода, направляют вступающую группу преимущественно в орто- и пара-положение. Электроноакцепторные заместители, уменьшающие электронную плотность ароматического ядра (кроме галогенов), так называемые заместители второго рода, направляют вступающую группу преимущественно в мета-положение.

Существуют и группировки атомов промежуточного характера, обусловливающие смешанную ориентацию.

Влияние заместителей, находящихся в бензольном кольце, на положение вступающей нитрогруппы показано ниже [8, 9]

	Орто изомер, %	Мета изомер, %	Пара-изомер, %
—OH	40	2	58
—F	12,4	Следы	87,6
—Cl	30,1	»	69,9
—Br	37,6	»	62,4
—I	41,1	»	58,7
$-CH_3$	58,8	4,4	36,8
$-CH_2Cl$	40,9	4,2	54,9
$-CH_2CH_3$	45,4	6,5	48,2
$-CH(CH_3)_2$	30,0	7,7	62,3
$-C(CH_3)_3$	15,8	11,5	72,7
$-CHCl_2$	23,3	38,8	42,9
$-CCl_3$	6,8	64,5	28,7
$-COOC_2H_5$	28,3	68,4	3,3
—COOH	18,5	80,2	1,3
$-NO_2$	6,4	93,2	0,25

Как видно из приведенных данных, количество мета-изомера повышается не только при введении электроотрицательных заместителей, но и при увеличении боковой цепи. Последнее особенно резко влияет на соотношение между орто- и пара-изомерами. С увеличением алкильной группы выход орто-изомера падает за счет роста выхода пара изомера. Это явление, по видимому, связано со стерическими препятствиями при замещении в орто-положение [8]

Голлеман [1—7] показал, что место вновь вступающего заместителя определяется относительными скоростями трех одновременно протекающих конкурирующих реакций замещений — в орто-, мета- и пара-положения. Замещение в орто- и пара-положения всегда протекает быстрее, чем замещение в мета-положение. Вследствие этого относительные выходы орто-, мета- и пара-изомеров определяются относительными скоростями орто-, мета- и пара-замещения.

Ориентацию связывают с полярностью заместителя и реагента. При объяснении правил ориентации, исходя из предельных состояний монозамещенных ароматических соединений, согласно эффекту сопряжения, предполагается, что заместители не только влияют на электронную плотность кольца, но и у каждого углеродного атома создают различные плотности электронов. Заместители первого рода — доноры электронов — увеличивают электронную плотность углеродных атомов в пара- и орто-положениях, усиливая их реакционную способность по отношению к электрофильным агентам. Заместители второго рода — акцепторы электронов — благодаря эффекту сопряжения оттягивают электроны углеродных атомов бензольного ядра, находящихся в орто- и пара-положениях, и замещение на электрофильный агент оказывается возможным только в мета-положение.

Как показывают измерения ЯМР*, различия в электронных плотностях у отдельных углеродных атомов основного состояния монозамещенного ароматического соединения не так велики, как следовало бы ожидать на основании эффекта сопряжения заместителей. Например, у хлор- и бромбензола, фенола и анизола не наблюдается вообще никаких различий. Следовательно, плотность электронов в нормальном состоянии ароматического соединения не может одна определять ориентацию заместителя при замещении.

Исходя из этого, разные направления вторичного замещения объясняют теперь тем, что заместители влияют на энергию активации реакций, ведущих к орто-, мета- и пара-замещенным продуктам. Именно это и определяет скорости трех электрофильных конкурирующих реакций. Энергия активации E входит в показатель степени уравнения скорости химической реакции

$$K = Pze^{-\frac{E}{RT}}$$

* Величина химического сдвига сигнала в спектре ЯМР является, в известной степени, показателем распределения электронной плотности в молекуле.

и даже небольшое различие в величине E (как это имеет место в конкурирующих реакциях орто-, мета- и пара-замещения) значительно изменяет константу скорости реакции. Одним из методов сравнительной оценки энергии активации орто-, мета- и пара-замещения является качественное сопоставление строения соответствующих активированных комплексов.

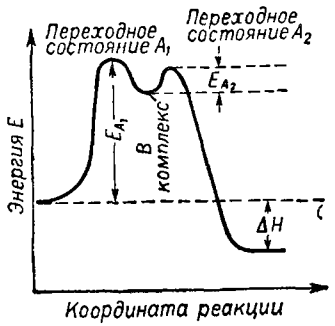
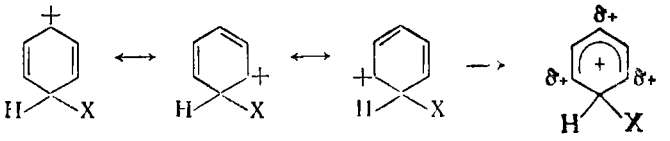


Рис. 10. Распределение энергии при замещении.

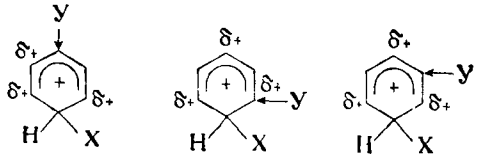
Различие в энергиях активации для орто-, мета- и пара-заместителей основано на том, что разница энергий между основным и переходным состоянием (E_A) у этих веществ, существенно различается. Так как энергия переходного состояния неизвестна, то вместо нее рассматривают σ-комплекс B, который лежит вблизи переходного состояния A_1 (рис. 10). σ-Комплекс представляет собой обогащенную энергией систему, энергия которой снижается с увеличением степени делокализации положительного заряда. Для определения количества энергии нужно исследовать, в какой степени уже имеющийся заместитель может способствовать делокализации положительного заряда в σ-комплексе.

σ-Комплекс может быть записан следующим образом.



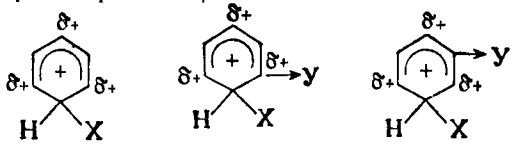
Из этих формул видно, что в орто- и пара-положении относительно атакующего заместителя X появляются частичные положительные заряды.

Если в ядре уже имеется электронодонорный заместитель Y, то он может компенсировать частичный положительный заряд атакующего реагента X^+. Сила компенсации будет определяться положением этого заместителя по отношению к замещаемому реагенту. Так, находясь в орто- и пара-положении к группе X он компенсирует заряд сильнее, чем в мета-положении.



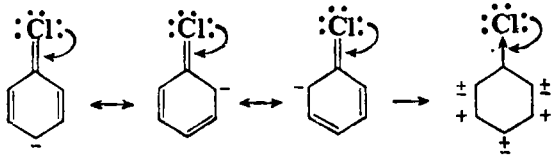
В случае $+I$- или $+C$-эффекта заместителей энергетическая разница по отношению к основному состоянию (приблизительно равная энергия активации) для орто- и пара-замещения меньше, чем для мета-замещения, орто- и пара-замещенные образуются быстрее (орто-пара ориентация заместителей).

И, напротив, при $-I$- и $-C$-эффекте заместитель Y увеличивает положительный частичный заряд в орто- и пара положении больше чем в мета положении



Таким образом, разница в энергиях является в этом случае для мета реакции наименьшей, и эта реакция протекает быстрее (мета-ориентация заместителей).

При заместителях, дающих $-I$ и $+C$-эффект, в положительно заряженном, а потому сильноэлектрофильном σ-комплексе перевешивают нуклеофильные свойства, основанные на наличии свободной электронной пары ($+C$-эффект). Следовательно, эти заместители понижают энергию активации, необходимую для образования орто- и пара-продуктов замещения. Это относится к галогенам например, в присутствии хлора все кольцо дезактивируется сильным $-I$-эффектом атома галогена путем индукции Его $+C$-эффект слишком мал Однако электрофильный реагент NO_2^+ приводит в действие $+\varepsilon$-эффект (электромерный*) атома галогена (обусловленного сопряжением слаболокализованных π-электронов с неподеленными электронами атома заместителя)



Вследствие этого нуклеофильная реакционная способность орто и пара положений повышается и становится больше реакционной способности мета положения, однако она невелика

В работе [10] предложено вероятность замещения рассчитывать методом молекулярных орбиталей. С этих позиций легко может быть объяснено влияние температуры на ориентацию нитрогруппы, что наглядно видно из данных, представленных ниже [1]:

	−30 °С	0 °С	30 °С	60 °С
Мононитротолуол				
о-	55,6	56,0	56,9	57,5
м-	2,7	3,1	3,2	4,0
п-	41,7	40,9	39,9	38,5
Хлорбензол				
о-	26,9	30,1	—	—
п-	73,1	69,9	—	—

Например, при нитровании толуола наибольшей является энергия активации замещения в мета-положение и наименьшей — в пара-положение к метильной группе Разница в энергиях активации в различных положениях ядра толуола определяется соотно-

* Электромерным эффектом называют смещение электронной пары заместителя за счет электростатического воздействия в момент столкновения молекул, возникающее при наличии двойных связей у атакуемой молекулы по схеме, подобной эффекту сопряжения

шениями:

$$E_м - E_о = 1490 \text{ кал}; \quad E_о - E_п = 135 \text{ кал}$$

Необходимым следствием разницы в энергиях активации замещения в различных положениях (по отношению к уже стоящему в ядре заместителю) является изменение соотношения констант скоростей образования, а следовательно, и количеств различных изомеров при изменении температуры замещения.

Тот изомер, скорость образования которого меньше вследствие бо́льшего значения величины энергии активации, с повышением температуры будет получаться в относительно большем количестве [11].

Таким образом, правила замещения, очевидно, обусловливаются соотношением скоростей замещения у отдельных атомов углерода ядра производного бензола В незамещенном бензоле все шесть атомов водорода равноценны, и при введении в бензол первого заместителя каждый из атомов водорода должен замещаться с одинаковой скоростью, т е при замещении бензола должны протекать с равными скоростями шесть параллельных реакций. При введении второго заместителя в однозамещенное производное бензола образуются три изомера (орто мета-, пара) в результате пяти параллельных реакций ароматического соединения (по числу замещаемых атомов водорода) с реагентом

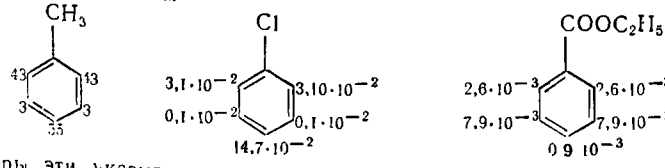
Учитывая, что в молекуле однозамещенного ароматического соединения имеется по два равноценных орто- и мета-положения и одно пара-положение, вследствие чего и образуется лишь три изомера, соотношения количеств изомеров орто- ($X_о$), мета- ($X_м$) и пара- ($X_п$) могут быть представлены равенствами:

$$\frac{X_о}{X_м} = \frac{K_о}{K_м}; \quad \frac{X_п}{X_м} = \frac{K_п}{2K_м}; \quad X_о \cdot X_м : X_п = 2K_о \; 2K_м : K_п$$

где $K_о$, $K_м$ и $K_п$ — константы скорости реакций замещения у соответствующих атомов углерода Если $K_о = K_м = K_п$, то соотношение количеств изомеров $X_о \; X_м \; X_п = 2 \; 2 \; 1$, т. е должно образоваться по 40% орто- и мета-изомеров и 20% пара изомера

Однако практически наблюдаются совершенно иные соотношения образующихся изомеров получается или один мета-изомер (с некоторой примесью орто- и пара изомера), или смесь орто- и пара-изомеров (с примесью мета-изомера) Такое соотношение указывает на различие констант скорости образования отдельных изомеров

Определение состава смесей изомеров, получающихся из различных производных бензола, а также определение соотношения констант скорости реакции производных бензола позволяют рассчитывать относительные скорости замещения у отдельных атомов углерода (факторы парциальной скорости [12]) Так, на основании опытов по конкурирующему нитрованию Ингольд и сотрудники [13, 14], приняв скорость замещения одного атома водорода в бензоле за единицу, получили следующие скорости замещения (величины их поставлены у соответствующих положений бензольного ядра) в толуоле, хлорбензоле и этиловом эфире бензойной кислоты



Цифры эти указывают на увеличение скорости во всех положениях ядра толуола, особенно резко выраженное в орто- и пара положении к метильной группе Это находится в соответствии с электронными свойствами метильной

группы В то же время в эфире бензойной кислоты замещение замедлено во всех положениях и особенно в орто- и пара-положении к этерифицированной карбоксильной группе, что также находится в соответствии с электроноакцепторным эффектом эфирной группы

На основании этих опытов было сделано заключение, что нитрование — реакция электрофильного замещения и что ориентация контролируется избирательностью активации и дезактивации различных положений ароматического ядра

Ингольд также изучал влияние положения мета-ориентирующей группы $N(CH_3)_3^+$ при нитровании на выход мета-нитросоединения При изоляции этой группы от бензольного ядра группами $(CH_2)_n$ выход (в %) мета замещенного снижается·

$C_6H_5N(CH_3)_3$	100
$C_6H_5CH_2N(CH_3)_3$	88
$C_6H_5CH_2CH_2N(CH_3)_3$	19
$C_6H_5CH_2CH_2CH_2N(CH_3)_3$	5

Подобным образом снижается и мета-ориентирующее влияние нитрогруппы, когда ее отделяют от бензольного ядра [15, 16]·

$C_6H_5NO_2$	93
$C_6H_5CH_2NO_2$	67
$C_6H_5CH_2CH_2NO_2$	13

Ориентирующая активность нитрогруппы может быть также частично изменена введением в реакцию иона ртути (например, при нитровании бензола в присутствии иона ртути получается до 26% *о*-динитробензола [17])

Известны также другие аномалии замещения При нитровании соединений с заместителями второго рода, содержащими кислород (NO_2, SO_3H, CHO, COOH), при преобладающей мета-ориентации, как правило, отношение орто- и пара- больше двух или скорость нитрования в орто-положение больше, чем в пара-положение Для объяснения этого явления выдвинуто предположение, что образование продукта присоединения в орто-положении облегчается притяжением положительно заряженного атома азота нитроний катиона отрицательно заряженным атомом кислорода в заместителе

Тигов [18] отмечает параллельность влияния заместителей на тепловой эффект реакции нитрования и на скорость этой реакции. Мартинсен [19] изучил влияние заместителей на константу скорости нитрования, результаты его исследований представлены ниже:

	25 °С	35 °С
Нитробензол	1,5	—
м-Динитробензол	0,0	—
Бензолсульфокислота	26	—
м-Нитробензолсульфокислота	0	—
Бензойная кислота	100	—
Нитробензойная кислота		
о-	$5 \cdot 10^{-5}$	-
м-	$9 \cdot 10^{-6}$	—
п-	$9 \cdot 10^{-6}$	—
2,4-Динитротолуол	—	$4{,}3 \cdot 10^{-5}$
2,4-Динитро-*м*-ксилол	$4 \cdot 10^{-3}$	$1{,}3 \cdot 10^{-2}$
2,4-Динитромезитилен	6,65	
Хлорнитробензол		
о-	7,15	
м-	0,39	1,23
2,4-Динитроанизол	0,18	0,47
2,4-Динитрофенетол	0,17	—
2,4-Динитрофенол	0,65	—

Он установил последовательность расположения этих заместителей в соответствующем ряду [19]:

$$NO_2 > SO_3H > COOH < Cl > CH_3 < OCH_3 < OC_2H_5 < OH$$

Группы, стоящие справа от хлора, ускоряют реакцию, и тем больше, чем правее они стоят, стоящие же слева замедляют реакцию. Заместители, увеличивающие скорость нитрования, ориентируют нитрогруппу в орто- и пара-положения; те же, которые снижают скорость реакции, ориентируют в мета-положение (галогены являются исключением). Более поздние исследования в этом направлении подтвердили ряд Мартинсена [20—24], но вместе с тем и выявили отклонения, свидетельствующие о сложной зависимости между скоростью реакции и ориентирующим влиянием заместителей. Так, только группы, сильно ориентирующие в мета-положение, лучше подчиняются правилу и очень сильно замедляют реакцию.

Интересна в этом отношении работа [24], в которой подчеркивается значительно более сильное снижение скорости введения последующей нитрогруппы по сравнению с предыдущей в молекулу толуола (скорость нитрования 2,4-динитротолуола в 10^7 раз ниже скорости нитрования *п*-нитротолуола при тех же условиях опыта).

Количественная оценка влияния заместителя в бензольном ядре на скорость реакции замещения дана Гамметом в виде уравнения:

$$\lg K/K_0 = \sigma/\rho$$

где K и K_0 — константы скорости реакции замещенного и незамещенного ароматического соединения, ρ — константа, выражающая зависимость от типа и условий реакции (температура, растворитель), σ — константа, выражающая зависимость от свойств заместителя и его положения в бензольном кольце, σ является количественной характеристикой электроноакцепторных свойств заместителя и может принимать положительные или отрицательные значения в случае электроноакцепторных или электронодонорных заместителей соответственно.

Ниже приведены значения σ для наиболее характерных заместителей в пара- и мета положения

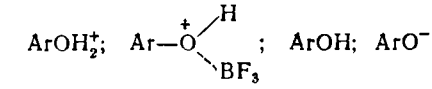
	Пара изомер	Мета изомер
$N(CH_3)_2$	−0,83	—
OH	−0,37	+0,12
CH_3	−0,17	−0,069
Cl	+0,227	+0,373
$COCH_3$	+0,50	+0,373
NO_2	+0,78	+0,71
$\overset{+}{N}(CH_3)_3$	+0,82	+0,88

Для учета влияния соотношения индуктивного и мезомерного эффекта на изменение свободной энергии Тафт видоизменил уравнение Гаммета

$$\lg K/K_0 = \sigma^*\rho^* + \mu + \gamma$$

где константы σ^*, μ и γ выражают зависимость от индуктивного, мезомерного и пространственного эффектов заместителя

Химическая активность ароматического соединения и ориентация при нитровании согласно работам [18, 25] зависят также от формы, в которой оно вступает в реакцию. Например, для фенола такими формами могут быть:



Активность в этом ряду будет увеличиваться слева направо, а для катиона и комплекса с BF_3 совершенно иной будет ориентация. Существенное влияние на скорость и направление вступающей в ядро нитрогруппы оказывают природа атакующего агента и условия реакции, например температура [6] и среда, в которой протекает реакция [26, 27].

Браун [28], изучая реакцию замещения в толуоле, ввел понятие о существовании различной «активности» у атакующих частиц, от которой зависит соотношение образующихся изомеров Это соотношение часто идет в разрез с ориентацией, определяемой уже имеющимися заместителями В зависимости от природы атакующего агента молекулы некоторых веществ могут проявлять или электронодонорные, или электроноакцепторные свойства. Обычно такое проявление взаимного влияния атомов, которое сказывается на способности к перераспределению электронной плотности, происходит в момент химической реакции и называется динамическим. Динамическое влияние в молекуле передается теми же способами, что и статическое, т. е. по цепи простых связей — как индукционное влияние — и по сопряженной цепи — как эффект сопряжения (электромерный эффект).

Динамическое перераспределение электронной плотности может повлечь за собой изменение ориентации. Например, повышение концентрации HNO_3 в нитрующей смеси повышает выход параизомера в нитротолуоле [29]. Изменение концентрации серной кислоты в серно-азотной смеси [30—32] или добавка катализатора [33, 34] также может привести к некоторому изменению ориентации. Различие в ориентации вызывает необходимость использования при нитровании вместо обычно применяемых азотной кислоты или серно-азотной смеси смесей азотной кислоты с уксусным ангидридом [2—5, 35—38]

Наиболее ярко влияние природы электрофильного агента проявляется при сравнении активности реагентов нитрования, бромирования и алкилирования Так, соотношение реакционной способности толуола и бензола равно 25 при нитровании, 600 при бромировании и 5 при алкилировании Далее, нитрование приводит к бо́льшим количествам мета замещенного, чем бромирование

Для объяснения этого предположили, что ион нитрония представляет собой очень сильный нитрующий агент, для которого, в частности, не требуется наличия активированных положений в ароматическом кольце При бромировании мы имеем дело с менее сильным электрофильным агентом. Кроме того, связь Br—Br

в отличие от иона нитрония расщепляется в переходном состоянии, поэтому процесс замещения при бромировании затруднен. Процесс бромирования требует максимальной подачи электронов заместителем, поэтому он более избирателен по отношению к различным субстратам и различным положениям. Этот пример показывает на различие между электрофильными агентами и связь между общей реакционной способностью и ориентацией

Брауи и Нильсон [28, 39] дали уравнение для соотношения между реакционной способностью и «селективностью» и показали, что реакции электрофильного замещения подчиняются уравнению Гаммета [39—41]

Влияние природы нитрующего агента на химическую активность и ориентацию освещено в работах Титова [18, 42]. Согласно его взглядам нитрование начинается с комплексообразования за счет внедрения электрофильного атома азота нитрующих агентов в область π-электронов ядра по схеме:

$$ArH + NO_2X \longrightarrow HAr^{\delta+} \cdots NO_2X^{\delta-}$$

Способность кислородных соединений азота NO_2X к комплексообразованию и реакции нитрования должна определяться как электрофильностью, так и координационной ненасыщенностью атома азота. При одинаковом координационном числе активность определяется электрофильностью, при этом наиболее активным будет свободный нитроний-катион $O{=}\overset{+}{N}{=}O$. Сольватация сильно снижает его активность. Понижение избирательности вступающей нитрогруппы в ядро при повышении температуры Титов объясняет уменьшением сольватации нитроний-катиона По мнению Титова максимальной активностью NO_2^+ будет обладать в газовой фазе, реагируя чрезвычайно быстро и во всех положениях, не подчиняясь обычным правилам ориентации.

Олах с сотрудниками [43—44] пытались создать условия нитрования «чистым» катионом нитрония, используя в качестве нитрующего агента его соли Они провели нитрование 10 алкил и галогенбензолов тетрафторборатом нитрония. Поскольку эти реакции идут очень быстро, был использован не кинетический, а конкурирующий метод, который применим только в том случае, когда скорость реакции зависит от природы ароматического соединения Полученные данные суммированы в табл 2

Исследование показало, что соли нитрония взаимодействуют с различными ароматическими соединениями практически с одинаковой скоростью Согласно данным табл 2 толуол реагирует с ионом нитрония лишь в два раза быстрее бензола, в то время как при взаимодействии с азотной кислотой, растворенной в органическом растворителе, реакционная способность толуола в 25 раз выше реакционной способности бензола *. Несмотря на то что скорости нитрования были близки выход изомеров такой же, что и при нитровании азотной кислотой В то время как высокая реакционная способность иона нитрония, приводящая к малой его избирательности по отношению к ароматическому соединению, должна была бы быть связана с небольшим различием в отношении ориентации

---

* Однако, несмотря на принятые исследователями меры по созданию интенсивного перемешивания, не исключено, что полученная авторами одинаковая скорость взаимодействия различных ароматических соединений с солями нитрония объясняется особенностью системы, в которой скорость процесса определяется скоростью диффузии, а не скоростью химической реакции [45]. В свете указанного к выводам Олаха и Куна следует относиться с осторожностью

Таблица 2

Относительные скорости реакций нитрования

А. Относительные скорости нитрования алкилбензолов раствором тетрафторбората нитрония в тетраметилсульфоне при 25 °С

Бензол	1,00	*м*-Ксилол	1,85
Толуол	1,67	*п*-Ксилол	1 96
о-Ксилол	1,75	Мезитилен	2,71

Б. Относительные скорости реакции и выход изомеров при нитровании толуола

Нитрующий агент	Растворитель	$\frac{K_{\text{толуол}}}{K_{\text{бензол}}}$	Выход изомеров, %			Литература
			орто	мета	пара	
HNO_3	Уксусная кислота (25 °С)	28,8	56,9	2,8	10,3	[48]
	Уксусный ангидрид (30 °С)	23	58,4	4,4	37,2	[13]
	Нитрометан (30 °С)	21	58,5	4,4	37,1	[13]
	Тетраметиленсульфон (25 °С)	17	61,9	3,5	34,7	[48]
$\cdot NO_2^+BF_4^-$	То же	1,67	65,4	2,8	31,8	[44]
$\cdot NO_2^+ClO_4^-$	»	1 60	66,2	3,4	30,4	[47]
$\cdot NO_2^+PF_6^-$	»	1,40	67,6	1,4	31,0	[47]
$\cdot NO_2^+AsF_6^-$	»	1,52	65,5	2,6	31,9	[47]
$\cdot NO_2^+AsF_6^-$	Нитрометан (25 °С)	0,97	66,6	2,1	31,3	[47]

Аномальное сочетание при нитровании ионом нитрония низкой селективности в отношении скорости взаимодействия с высокой ориентирующей способностью объясняется Олахом предположением, что в данном случае стадией, определяющей скорость реакции, является образование π-, а не σ-комплекса. В таком случае низкую селективность скорости реакции по отношению к ароматическому соединению можно объяснить тем, что вся ароматическая π-электронная система (а не индивидуальное положение) принимает участие в реакции с ионом нитрония. Подтверждением этой точки зрения является корреляция скорости реакции нитрования со стабильностью π-комплексов.

Если рассматривать стабильность π-комплекса как критерий донорной способности, то в реакции с ионом нитрония можно принять, что π-электронная плотность алкилбензолов мало зависит от алкильных групп и не очень чувствительна к замещающим агентам. Отсюда понятна низкая селективность скорости нитрования по отношению к ароматическому соединению. Считают, что π-комплексы, в которых электрофильный агент находится вблизи положений с наибольшей электронной плотностью, способны вызывать определенную ориентацию в ходе реакции, поэтому переход от внешнего к внутреннему комплексу приводит к нормальной ориентации. Таким образом, ориентация зависит от положения иона нитрония в π-комплексе [46].

В последних работах Олах и Кун показали, что нитрование идет не свободным ионом нитрония, а его ионными парами [47—49]. Ими обнаружено значительное влияние аниона соли на отно-

сительную скорость реакции и лишь слабое влияние на ориентацию. Растворитель также влияет на скорость реакции, образуя с солями нитрония сольваты

Совокупность рассмотренных выше данных указывает, что условия нитрования разных соединений должны быть различными. Прежде всего это отражается на составе применяемых кислотных смесей. По мере введения в соединение групп, тормозящих нитрование, приходится применять более концентрированные кислотные смеси. Так, при нитровании толуола в мононитротолуол концентрация серной кислоты должна быть не ниже 70—72%, при нитровании мононитротолуола до динитротолуола — не ниже 80—82%, а при нитровании динитротолуола — не ниже 88%. При снижении концентрации серной кислоты ниже указанных пределов реакция нитрования практически не идет. Подбор соответствующих условий нитрования может также определить и изомерный состав получаемого нитросоединения.

ЛИТЕРАТУРА

1 Holleman A F., van D. Arend J E, Rec trav. chim. **28**, 408 (1909)
2 Holleman A. F, de Bruyn B R, Rec trav chim, **19**, 188, 364 (1900)
3 Holleman A F., Hoeflene J M A, Rec trav chim, **36**, 271 (1917).
4 Holleman A F., Hertogs J C, Linden T v D, Ber, **44**, 704 (1911).
5 Holleman A F, Vermeulen J, De Mooy W J, Rec trav. chim, **33**, 1 (1914).
6 Holleman A F, Chem Revs, **1**, 187 (1924).
7 Holleman A F, Hollander A J, Rec. trav. chim, **39**, 435 (1920)
8 Nelson K Le R, Brown H C, J Am Chem Soc., **73**, 5605 (1951)
9 Brown H C, Bonner W H, J Am Chem Soc, **76**, 605 (1954).
10 Roberts J. D, Notes on Molecular Orbital Calculations, New York, 1961
11 Ворожцов Н Н, Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей Госхимиздат, 1960
12 Knowles J R, Norman R O. C, J. Chem. Soc (London), **1961**, 2938
13 Ingold C. K, Lapworth A, Rothstein E, Ward D, J Chem Soc (London), **1931**, 1959
14 Bird L, Ingold C K, J Chem Soc (London), **1938**, 918
15 Urbanski T, C r, **206**, 1122 (1938); C, I, 640, (1939)
16 Urbanski T, Roczn Chem, **18**, 125 (1938), C, II, 376 (1939)
17 Ogata Y, Tsuchida M, J. Chem Soc Japan, **21**, 1055 (1956)
18 Титов А И, Успехи химии, **27**, 845 (1958)
19 Martinsen H, Z physek Chem, **50**, 385 (1905); **59**, 605 (1907).
20 Ingold C K, Show F R, J Chem Soc (London), **1927**, 2918, C, I, 1170 (1928), J Chem Soc. (London), **1949**, 575, Кабачник М И., Успехи химии, **17**, 96 (1948)
21 Тронов Б В, Бер Г Я, Ж, **62**, 2337 (1930); Roberts J. D. и др., J Am Chem Soc, **76**, № 18, 4525 (1954)
22 Ingold C K, Rodd E H. (ed), Chemistry ot Carbon Compounds, IIIA, Amsterdam, 1954
23 Тронов Б В, Камай Г Х, Коваленко А Г Ж, **60**, 1013 (1928)
24 Westheimer F H, Kharasch M S, J. Am. Chem. Soc, **68**, 871 (1946), Виппик М. И., Грабовская Ж Е, ЖФХ, **41**, 1107 (1967)
25 Титов А И, ЖОХ, **19**, 517 (1949); Титов А. И., Смирнов В. В, ДАН СССР, **83**, 243 (1952).

26 Hammond G S., Modic F. J, Hedges R H, J Am Chem Soc., 75, № 6, 1388 (1953), Osman B, Lingren I, Acta Chem Scand, 24, № 3, 1105 (1970)
27. De Beule, La Fabrication du trinitrotoluene Publication du Centre de Recherches Scientifiques et techniques pour l'industrie des Products Explosifs (1948)
28 Brown H, Nelson K, J Am Chem Soc, 75, 6292 (1953).
29 Noelting E, Forel S. Ber, 18, 2670 (1885)
30 Modic F J, Jowa State Coll J Sci, 27, № 2, 219 (1923), Чуксанова А А, Соколова Е В, Ж, 18, 55 (1945)
31 Baker J W, J Chem Soc (London), 1931, 307
32 Baker J, Hey L, J Chem Soc (London), 1932, 1236, 2917.
33 Hammond G S, Modic F J, Hedges R H, J Am Chem Soc, 75, 1385, 1388 (1953).
34 Топчиев А В, Алания В П, Шнейдер Г С, ДАН СССР, 95, 89 (1954)
35 Arnal F., J Soc Chem Ind, 48, 159 (1929).
36 Griffiths P H, Walkey W A, Watson H B, J Chem Soc (London), 1934, 631
37 Halverson K, Melander L, Arkiv Kemi, 11, 77 (1957)
38 Paul M A, J. Am Chem Soc, 80, 5329, 5332 (1958)
39 Brown H C, Stock L M, J. Am Chem Soc, 84, 3298 (1962); см также обзор Advances in Physical Organic Chemistry (V Gold ed), vol 1, New York, 1963, Chap 2, p. 35
40 Brown H C, Okamoto Y J., J. Am Chem Soc, 80, 4979 (1958)
41 De la Mare P B D., Harvey J T, J. Chem Soc (London), 1956, 36; 1957, 131, de la Mare P B D, Hassan M, J Chem Soc. (London), 1957, 3004
42 Титов А И, ЖОХ, 17, 382 (1947)
43 Kuhn S J, Olah G. A, J Am Chem Soc, 83, 4564 (1961)
44 Olah G. A, Kuhn S J, Flood S H, J Am Chem Soc, 83, 4571, 4581 (1961)
45 Coombes R, Moodie R, Schofield K, J Chem Soc (London), Ser B, № 7, 800 (1968).
46 Ridd J H, Ann Rept Progr Chem, 58, 162 (1961)
47 Olah G A, Kuhn S J, J Am Chem Soc, 84, 3684 (1962)
48 Olah G A, Kuhn S J., Flood S H, Evans J C, J Am Chem Soc, 84, 3687 (1962)
49 Olah G A, Kuhn S J, Flood S H, J Am Chem Soc, 84, 1695 (1962)

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ НИТРОВАНИЯ

Температура является важным фактором при нитровании С повышением температуры скорость реакции нитрования увеличивается Влияние температуры на скорость нитрования ароматических соединений (при гомогенных условиях нитрования) представлена ниже*:

	4,6 Динитро-1,3-диметилбензол	*п*-Хлорнитробензол	*м* Хлорнитробензол
K^{35}	0,013	0,47	1,23
K^{25}	0,004	0,18	0,39
K^{35}/K^{25}	3,25	2,61	3,15

* Martinsen H., Z. physik Chem., 50, 385 (1905); 59, 605 (1907).

Температурный коэффициент константы скорости нитрования равен примерно трем, т. е. при изменении температуры на 10°С скорость реакции увеличивается примерно в три раза. Для большинства производственных процессов, проводимых, как правило, в гетерогенных условиях, температурный коэффициент обычно значительно ниже (1,1 ÷ 1,5), так как в этом случае процессом, определяющим скорость нитрования, нередко является диффузия.

В случае близкого значения скоростей химического взаимодействия и массопереноса, т. е. когда процесс идет в промежуточной (переходной) области, повышением интенсивности перемешивания можно перевести процесс в кинетическую область, и тогда температурный коэффициент повышается до значения 2—3.

ПОБОЧНЫЕ ПРОЦЕССЫ, СОПРОВОЖДАЮЩИЕ НИТРОВАНИЕ

Выход продуктов нитрования в ряде случаев составляет 90—98% от теоретического, но нередко бывает и значительно ниже. Это обусловливается тем, что реакция нитрования сопровождается и другими процессами, главным из которых является окисление.

Нитрование, как правило, сопровождается окислением; температурный коэффициент скорости этой реакции примерно такой же, как и скорости реакции нитрования, а при высокой температуре даже выше. Кроме того, продукты окисления — окислы азота обычно ускоряют реакцию окисления, особенно на начальной стадии нитрования, таким образом, по мере их накопления скорость окисления будет прогрессивно расти. Так как реакция нитрования экзотермична (количество выделяющегося тепла при вхождении одной нитрогруппы составляет 36,8—36,6 *ккал/моль* и, кроме того, выделяется теплота гидратации), то, с одной стороны, необходимо во многих случаях нитрования прибегать к внешнему охлаждению аппарата, с другой стороны — постепенно добавлять нитрующую смесь к нитруемому соединению. Для каждого соединения и определенного состава кислотной смеси существует оптимальная температура, выше которой окислительные процессы начинают протекать с большой скоростью, что приводит к снижению выхода получаемого вещества, а при сильном развитии их даже могут явиться причиной вспышки или взрыва.

По мере введения в молекулу углеводорода электроотрицательных заместителей (SO_3H, NO_2, Cl) соединения становятся более устойчивыми в отношении окислительных процессов (реакционная способность вещества снижается), и поэтому нитрование их можно проводить при более высокой температуре. Наличие же в углеводороде электроположительных заместителей (CH_3, OH, NH_2, C_6H_5) является причиной большей реакционной способности этих соединений, а следовательно, и легкой окисляемости их. Такие соединения не только нельзя нитровать при высокой температуре, но иногда даже с целью снижения их реакционной способности

приходится предварительно вводить в молекулу электроотрицательный заместитель, например SO_3H, а затем уже нитровать

Как следует из сказанного выше, температурные условия реакции нитрования оказывают большое влияние на проведение и результат нитрования и поэтому требуют тщательного контроля и регулирования.

Реакция окисления обычно приводит к образованию либо продуктов, сравнительно легко растворимых в отработанных кислотах и воде (вещества, содержащие группы COOH, OH), либо даже газообразных продуктов полной деструкции.

Так, при нитровании толуола всегда образуются нитропроизводные бензойной кислоты и продукт деструкции бензольного ядра — тетранитрометан, при нитровании хлорбензола — хлортринитрометан, нафталина — динитронафтол (0,5—3,5%) [1, 2, 3] При нитровании бензола отмечено образование нитрофенолов и 2,4,6-тринитрорезорцина [4, 3] При нитровании сернокислой соли диметиланилина получается также 2,4,6-тринитро 3 оксифенил-*N* метил *N* нитрамин

Механизм образования продуктов, содержащих группу OH, не вполне выяснен. Считают, что вначале происходит вступление в соединение оксигруппы, а затем нитрование оксисоединения Оксигруппа образуется при взаимодействии с ароматическим соединением не азота нитрующего агента, а его кислорода [3, 1].

Образующиеся оксисоединения могут подвергаться нитрованию, причем группа NO_2 направляется в орто- и пара-положение по отношению к группе OH.

Окисление в нитрующей смеси по Титову [3], а также по Беннету [5] может идти с участием нитроний катиона Так как в нитроний катионе $O=\overset{+}{N}=O$ электроны значительно смещены к катионоидному атому азота, то атомы кислорода должны также обладать сильноэлектрофильным характером Поэтому атака на ароматическое ядро может осуществляться как атомом азота, так и атомами кислорода.

$$ArH + \overset{+}{O}=N=O \longrightarrow \left[Ar\begin{matrix} H \\ \diagdown \\ ONO \end{matrix} \right]^+ \longrightarrow Ar-O-N=O + H^+$$

Образующийся при этом арилнитрит переходит в фенол

$$Ar-O-N=O + H^+ \longrightarrow ArOH + NO^+$$

который нитрующей смесью превращается в полинитрофенол

Образование оксисоединений может проходить и через стадию образования нитрозосоединения при взаимодействии ароматического углеводорода с нитрозилкатионом NO^+, нитрозилсерной кислотой $O=N-OSO_3H$ или нитрозилнитратной формой двуокиси азота $O=N-O-N\begin{matrix} O \\ \diagup \\ \diagdown \\ O \end{matrix}$ по схеме

$$ArH + O=N-O-N\begin{matrix} O \\ \diagup \\ \diagdown \\ O \end{matrix} \longrightarrow ArNO + HNO_3$$

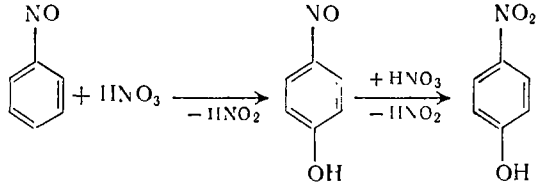
Нитрозосоединения могут далее в условиях нитрования при взаимодействии с окисью азота переходить в диазосоединения, впервые обнаруженные Весель-

ским [6] еще в 1875 г при нитровании фенола и позже изученные Титовым и Барышниковой [7]

Титов считает, что в результате реакции нитрозосоединения с окисью азота образуется диазосоединение, которое в дальнейшем может переходить в оксисоединение [3, 8]

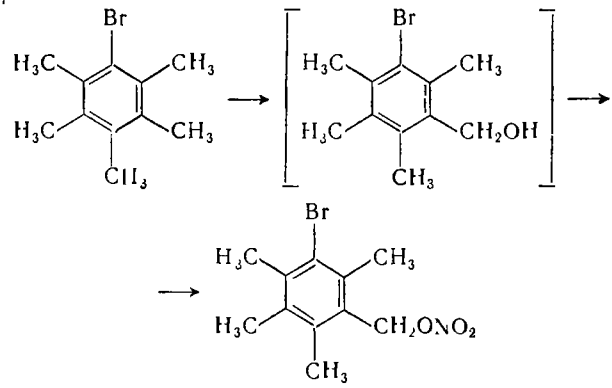
$$ArN{=}O + 2NO \longrightarrow ArN{=}\overset{+}{N}\,NO_3^- \xrightarrow[-HNO_3,\ -N_2]{+H_2O} ArOH$$

Взаимодействие нитрозосоединения с азотной кислотой приводит к образованию *п*-нитрофенола.



Далее фенол и нитрофенол нитруются до полинитросоединений [9 10]

Согласно [11] при действии на полиалкилбензол концентрированной азотной кислоты ($\rho = 1{,}5$) алкильные группы окисляются с образованием спирта и затем его нитрата:



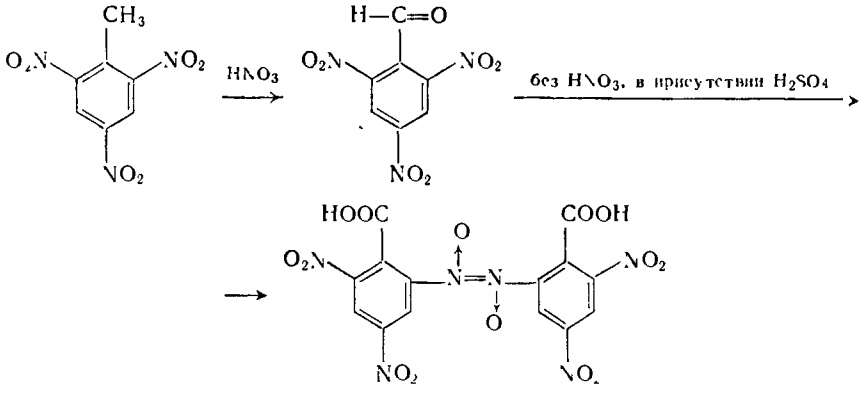
Окислительные процессы часто бывают настолько значительными, что расход азотной кислоты на них нередко достигает 180—200% от теоретически необходимого для нитрования. Процесс окисления сопровождается образованием окислов азота, которые, как уже указывалось, взаимодействуют с нитруемым соединением, превращая его в нитрооксисоединение Помимо этого большие количества окислов азота снижают скорость нитрования ряда ароматических соединений [12], уменьшая концентрацию серной кислоты.

$$HNO_2 + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons NO^+ + 2HSO_4^- + H_3O^+$$

В случае сильных окислительных процессов, в результате которых образуется значительное количество окислов азота, нитрование сильно замедляется этими побочными реакциями. Однако

нитрование ароматических аминов и фенолов слабой азотной кислотой катализируется окислами азота [13], и, таким образом, побочная реакция (окисление), приводящая к образованию окислов азота, является в данном случае причиной катализа

Нитрозосоединения могут быть получены не только за счет азотистой кислоты. Например, в некоторых случаях среди побочных продуктов нитрования находят нитрозосоединения, не претерпевшие дальнейших превращений. Так, тринитротолуол в качестве примеси иногда содержит димер динитронитрозобензойной кислоты. Считают, что указанное соединение получается вследствие окисления азотной кислотой метильной группы до альдегидной группы и в дальнейшем, при отсутствии азотной кислоты, окисления альдегидной группы уже за счет нитрогруппы, входящей в состав указанной молекулы [14]:



Вместе с процессом нитрования идут процессы изомеризации, деструкции и глубокого окисления, приводящие к образованию газообразных продуктов CO_2, CO, NH_3 Такие реакции довольно часты при нитровании фенолов [15—17]

При нитровании ароматических углеводородов в некоторых условиях наблюдается потемнение всей массы, приводящее иногда к появлению хлопьевидного черно-вишневого осадка. Интенсивность потемнения и последующего развития процесса в отдельных случаях далеко не одинаково. Иногда процесс протекает очень бурно, реакционная масса начинает пениться, что нередко ведет к выбросу массы из аппарата.

Образование побочного продукта черного цвета при нитровании бензола впервые описал Баттге [18], который наблюдал появление его при нитровании окислами азота в среде серной кислоты, обратив внимание на темную, достаточно устойчивую окраску отработанных кислот. Обесцвечивание наступало лишь при добавлении воды или азотной кислоты. Баттге предположил, что окрашенный продукт является комплексом из бензола, нитрозилсерной и серной кислот:

$$xC_6H_6 \cdot yONOSO_3H \cdot zH_2SO_4$$

Согласно работе Орловой и Романовой [19] толуол в подобных условиях дает комплекс состава

$$[C_6H_5CH_3] \cdot 2\,[ONOSO_3H] \cdot 3\,[H_2SO_4]$$

образованию которого способствует повышение концентрации кислотной смеси, температуры, содержания окислов азота и уменьшение концентрации азотной кислоты и нитросоединения.

Образование комплекса проходит в две стадии. потемнение и далее (при повышении температуры) вспенивание, приводящее к появлению черного осадка, обычно смолообразного. Комплекс может быть разрушен азотной кислотой. Чем крепче кислотная смесь, тем легче проходит этот процесс. В слабой кислотной смеси комплекс не разрушается даже при большом избытке азотной кислоты Следовательно, разрушение комплекса может быть проведено только нитрующей формой азотной кислоты.

Таким образом, процесс разрушения комплекса азотной кислотой сводится к процессу нитрования углеводорода, связанного в комплекс. Чтобы избежать образования комплекса при нитровании ароматического углеводорода серно-азотной кислотной смесью, необходимо исключить возможность соприкосновения его с отработанной кислотой, не содержащей азотной кислоты. Если подобные условия все же возникают и комплекс образуется, то необходимо немедленно принять меры для разрушения его

Работа Орловой и Романовой показала, что разрушение комплекса толуола целесообразно проводить при 40—50 °С. При этой температуре скорость разрушения комплекса выше скорости образования его При потемнении нитромассы, пока не разрушен комплекс, нельзя допускать подъема температуры (в частности, для толуола выше 65 °С), в противном случае начинается вспенивание, приводящее к образованию коричневого аморфного вещества. Особенно опасна в смысле возникновения комплекса начальная стадия нитрования, в дальнейшем по мере превращения углеводорода в нитросоединение последнее препятствует образованию комплекса.

Комплексные соединения углеводородов с нитрозилсерной кислотой, как было указано выше, легко окисляются и осмоляются, особенно при повышенной температуре. На скорость окисления и осмоления углеводорода влияет строение его. Наиболее устойчив бензол, гомологи же его, имеющие электроположительные заместители, менее стойки и окисляются с большей скоростью

Стойкость углеводорода тем меньше, чем больше алкильных групп в бензольном ядре. При одинаковом числе заместителей углеводород тем легче окисляется, чем длиннее цепь заместителей Например, этилбензол окисляется легче, чем толуол. Скорость окисления зависит также от относительного положения заместителей легче всего окисляются углеводороды с заместителями, находящимися в орто-положении друг к другу, труднее — в

пара-положении, и наиболее стойкими оказываются мета-замещенные Так, из трех ксилолов легче всего окисляется *о*-ксилол, из триметилбензолов — псевдокумол, труднее мезитилен.

ЛИТЕРАТУРА

I Fierz David H, Sponnayel R., Helv. Chim Acta, **26**, 98 (1943).
2. Dodak V, Seite J, Smejkar K, Chem Prumysl, (12/37) № 2, 69 (1962)
3 Титов А И, Успехи химии, **27**, 845 (1958)
4. Bennett G M, Youle P V, J Chem Soc (London), **1938**, 1816, Bennett G M, Grove J E, J Chem Soc (London), **1945**, 378, Dodak V, Smejal K, Bolasova E, Chem. prumysl, **13**, № 5, 241 (1963)
5 Bennett G, Brand J, Williams G., J Chem Soc. (London), **1946**, 869
6 Weselsky P, Ber, 8, 98 (1875)
7. Барышникова А Н, Титов А И, ЖОХ, **6**, 1801 (1936), ДАН СССР, **91**, 1099 (1953).
8 Tedder J M, J Chem Soc (London), **1957**, 4003, J Am Chem Soc. **79**, 6090 (1957)
9. Ворожцов Н Н, ЖПХ, **6**, 20 (1947)
10 Бельг пат 528983, 1957, С А, **52**, № 7, 5825 (1958).
11 Nightale D V., Chem Revs, **40**, 117 (1947)
12 Hughes E. D, Ingold C K, Reed R J, J. Chem Soc (London), **1950**, 2400
13 Bunton C A и др, J Chem. Soc. (London), **1959**, 2628, Glazer J G и др, J Chem Soc, **1950**, 2657
14 Wegscheider R, C, II, 185 (1933)
15 Sevewetz A, C r, **148**, 1110 (1909)
16 Dodàk V, Smejkal K, Balásová E, Chem prumysl, **13**, 241 (1963)
17 Pascal P, Explosifs, poudres, gaz de combat, Paris, 1925
18 Battegay M, Bull Soc chim France 43, 109 (1928)
19 Ортова Е Ю, Романова С С, ЖПХ, **31**, 1541 (1958).

ГЛАВА 4

ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ПРОЦЕССА НИТРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Управление промышленностью в будущем будет базироваться на программировании технологических процессов с помощью электронно-вычислительных машин. Опасность и большие масштабы производства взрывчатых веществ ставят эту задачу уже сейчас

Процесс нитрования является главной и вместе с тем наиболее опасной стадией синтеза взрывчатых веществ класса нитросоединений Поэтому технологическое оформление процесса должно обеспечивать его максимальную безопасность, производительность и эффективность. Одновременно должен быть выполнен еще ряд условий: предотвращение окислительных и других побочных реакций, использование аппаратов простой конструкции, связанных в компактные, легко управляемые установки.

Взрывчатые вещества опасны только при определенных условиях Задача технолога состоит в том, чтобы уметь предупредить возникновение таких условий на производстве, а для этого он должен четко представлять закономерности протекающих реакций и знать свойства веществ, с которыми работает.

Нитрование сопровождается выделением значительного количества тепла вследствие экзотермичности протекающих при этом реакций: нитрования, гидратации и нередко окисления. Поэтому, если отсутствует теплоотвод, происходит повышение температуры реакционной массы до известного предела, затем по мере снижения количества реагирующих веществ, а следовательно, и скорости реакции разогрев уменьшается и температура начинает падать Так как нитрование проводят при определенном температурном режиме, обусловленном свойствами участвующих в процессе веществ, то этот режим поддерживают, применяя вначале охлаждение, а в конце — подогрев реакционной массы. Нарушение температурного режима может вызвать разложение нитропродукта, которое часто кончается вспышкой или взрывом Вспышка или взрыв обычно являются следствием нарушения технологии и неумения вовремя определить причины скачкообразного подъема температуры

Надежность управления технологическим процессом в значительной степени определяется степенью изученности этого процесса и особенно кинетики протекающих реакций.

Процесс нитрования на производстве, как правило, проводится в гетерогенных условиях, т е при наличии двух слоев — органического и кислотного. Закономерности гомогенного нитрования,

рассмотренные ранее (стр. 61—65), не могут быть полностью перенесены на гетерогенное нитрование

Для нитрования в гетерогенных системах следует рассмотреть два предельных случая.

1 Реакционная способность нитруемого соединения настолько велика, что оно успевает прореагировать с нитрующим агентом практически на поверхности раздела фаз. Тогда скорость процесса будет контролироваться либо диффузией реагентов к этой поверхности, либо диффузией продукта из зоны реакции. Температурный коэффициент скорости очень мал (1,1 ÷ 1,3), основную роль играет интенсивность перемешивания.

2. Реакционная способность нитруемого соединения сравнительно невелика, так что в системе устанавливается равновесие, связанное с распределением реагентов в объемах двух фаз. Тогда, если пренебречь нитрованием в органической фазе:

$$w_м = k_1 [ArH]_м [HNO_3]_м$$

где $w_м$ — скорость реакции в минеральном слое; k_1 — константа скорости второго порядка; $[ArH]_м$ и $[HNO_3]_м$ — концентрации реагентов в минеральном слое.

Можно показать, что

$$[ArH]_м = \frac{R_{ArH} G_{ArH}}{V_о + R_{ArH} V_м}; \quad [HNO_3]_м = \frac{R_{HNO_3} G_{HNO_3}}{V_о + R_{HNO_3} V_м}$$

где V — объемы, R — коэффициенты распределения; G — общее количество реагентов в двухфазной системе, индексы «м» и «о» относятся к минеральной и органической фазе соответственно. Следовательно

$$w_м = k_1 R_{ArH} R_{HNO_3} \times \times \frac{G_{ArH} G_{HNO_3}}{(V_о + R_{ArH} V_м)(V_о + R_{HNO_3} V_м)}$$

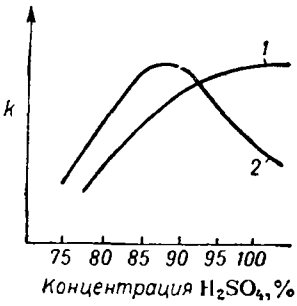


Рис 11. Зависимость константы скорости нитрования от концентрации серной кислоты:
1 — гетерогенные условия, 2 — гомогенные условия

т. е. скорость реакции зависит не только от общего количества реагентов в системе, но также от коэффициентов распределения и соотношения объемов фаз В этом случае влияние перемешивания проявляется очень слабо, а температурный коэффициент скорости имеет обычную величину, которая, впрочем, может заметно отличаться от измеренной для нитрования в растворе (кроме k_1 от температуры могут зависеть R_{ArH} и R_{HNO_3}).

Таким образом, при изучении кинетики гетерогенного нитрования необходимо в первую очередь установить, где протекает реакция: на поверхности раздела или в объеме. В последнем случае

определяют коэффициенты распределения реагентов между фазами

Существенной особенностью гетерогенных систем, по сравнению с гомогенными, является иной вид зависимости между константой скорости нитрования и концентрацией серной кислоты (рис. 11). Отсутствие оптимума кислотности (в изученном интервале концентраций) при гетерогенном нитровании объясняют иногда тем, что концентрация активной формы нитруемого соединения в кислотном слое растет за счет растворения быстрее, чем происходит падение ее из-за протонирования серной кислотой. Такой подход, однако, предполагает, что либо степень ионизации насыщенных растворов ArH в серной кислоте уменьшается с ростом ее концентрации, либо максимум скорости сдвинут в область более высоких концентраций H_2SO_4; это нуждается в доказательствах, и в первую очередь необходимо изучение зависимости скорости нитрования в гетерогенных условиях более концентрированными кислотами. Другое возможное объяснение заключается в том, что в условиях избытка основания (ArH) кислотность среды при гетерогенном нитровании в крепких смесях не изменяется и, следовательно, не может проявиться ее влияние на активность нитрующего агента.

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ПРОЦЕСС

Оптимальные условия технологических процессов определяются физико-химическими свойствами веществ, участвующих в различных стадиях химических превращений. Эти свойства определяют условия проведения реакции: агрегатное состояние реагентов, их соотношение, температуру, давление, продолжительность процесса, необходимость и возможность применения растворителей, катализаторов и др.

Синтез ВВ проводят при различных температурных условиях и агрегатных состояниях реагентов, чаще всего в жидкой среде (в одной жидкой фазе, в смеси двух жидких фаз, взаимодействием жидкости и газа или жидкости и измельченного твердого вещества), что облегчает выбор и упрощает конструкции аппаратов.

Технологическое оформление процесса нитрования различно и может быть охарактеризовано. 1) порядком слива компонентов, 2) числом стадий нитрования, 3) характером кислотооборота и 4) цикличностью процесса.

Порядок слива компонентов

Порядок слива компонентов может быть различным: 1) слив кислотной смеси в нитруемое соединение (прямой слив), 2) слив нитруемого соединения в кислотную смесь (обратный слив) и 3) одновременный слив компонентов. Первые два способа слива

компонентов приемлемы только в периодическом процессе, третий — в непрерывном

Порядок слива компонентов оказывает значительное влияние как на ход, так и на результат нитрования. Рассмотрим это на примере нитрования ароматических углеводородов до мононитросоединений. При прямом сливе компонентов в аппарат сразу заливают все количество углеводорода, предназначенное для нитрования в одну стадию, и затем постепенно сливают кислотную смесь.

Особенностью такого смешения компонентов является наличие во время нитрования избытка нитруемого углеводорода. При таком порядке слива компонентов скорость процесса нитрования вначале низкая из-за медленного слива кислотной смеси и, следовательно, низкого содержания азотной кислоты в ванне. Это может также привести к возникновению побочной реакции между нитруемым соединением (если это соединение не содержит нитрогруппы в ядре) и нитрозилсерной кислотой, в результате чего образуется комплекс Баттге [1]:

$$[C_6H_6]_n \cdot [NHSO_5]_{n_1} \cdot [H_2SO_4]_{n_2}$$

Такие соединения легко окисляются и осмоляются, особенно при повышенной температуре, поэтому при прямом сливе компонентов процесс нужно вести при низких температурах.

Как указано выше (см. стр. 110), образованию комплекса способствует повышение концентрации кислотной смеси, температуры и содержания нитрозилсерной кислоты. Последнее обстоятельство является препятствием для использования при прямом сливе компонентов нитрующей смеси, составленной из отработанных кислот, так как они почти всегда содержат нитрозилсерную кислоту.

При прямом сливе компонентов невыгодно используется охлаждающая поверхность аппарата, так как объем углеводорода обычно в два-три раза меньше объема кислотной смеси.

Преимущества прямого слива компонентов, обусловленные наличием в аппарате избытка нитруемого соединения, заключаются в возможности получения чистого мононитросоединения без примеси динитросоединения и максимальном использовании азотной кислоты для образования нитросоединения [2]. При синтезе же полинитросоединений мононитросоединение является промежуточным продуктом дальнейшего нитрования и поэтому нет необходимости получать его в чистом виде.

В случае обратного слива компонентов в аппарат заливают всю кислотную смесь и затем к ней постепенно по ходу нитрования приливают нитруемый углеводород. Особенность этого способа — наличие в течение почти всего процесса нитрования избытка азотной кислоты. При таких условиях комплекс не образуется, так как углеводород при соприкосновении с кислотной смесью тотчас же превращается в менее реакционноспособное нитросоединение, которое не осмоляется и не окисляется. При обратном сливе легко

установить конец слива компонентов: пока азотная кислота имеется в смеси, смесь окрашена в светло-желтый цвет, после израсходования азотной кислоты реакционная масса сразу темнеет вследствие образования окрашенного комплекса. При обратном сливе более благоприятны тепловые условия процесса.

Особенности этого процесса — образование в начале нитрования динитросоединения (до 10%), а также развитие окислительных процессов вследствие того, что применяется крепкая кислотная смесь с большим количеством азотной кислоты. В тех случаях, когда мононитросоединение является промежуточным продуктом при получении ди- и тринитросоединений, частичное нитрование до динитропродукта в первой фазе является даже выгодным, так как оно сокращает расход более крепких кислот на второй стадии нитрования.

Значительно ровнее идет процесс при одновременном сливе компонентов, обычно применяемом при непрерывном процессе. В этом случае реагирующие компоненты сливают в аппарат, заполненный отработанной кислотой. Емкость аппарата должна обеспечивать время пребывания компонентов, необходимое для завершения реакции. В таких условиях нет избытка одного из компонентов, поэтому побочные реакции сводятся к минимуму, а некоторые даже отсутствуют (например, такие, как образование комплекса или динитросоединения).

Стадийность процесса

Влияние заместителей в бензольном кольце обусловливает изменение условий нитрования на разных стадиях этого процесса. По мере введения в соединение нитрогрупп из-за их тормозящего влияния на нитрование приходится применять все более и более концентрированные кислотные смеси. Расход кислот на получение полинитросоединений в значительной степени зависит от числа стадий процесса.

Процесс получения тринитросоединений может быть осуществлен а) в одну стадию, б) в две стадии — через мононитросоединение или динитросоединение, в) в три стадии и г) в три стадии с разделением последней стадии на несколько этапов.

Нитрование в одну стадию, например для случая нитрования толуола, идет по уравнению:

$$C_6H_5CH_3 + 3HNO_3 \longrightarrow C_6H_2CH_3(NO_2)_3 + 3H_2O$$

При этом отработанная кислота разбавляется выделяющейся по реакции водой, и для вступления третьей нитрогруппы в ядро исходная кислотная смесь должна иметь максимальную концентрацию.

В связи с этим расход кислот получается наибольшим, причем кислотную смесь приходится составлять из кислот наивысшей концентрации (олеум и концентрированная азотная кислота).

В большом объеме концентрированной отработанной кислоты в растворе остается значительное количество тринитросоединения, что сильно снижает производительность установки.

Нитрование в две стадии через мононитросоединение:

$$C_6H_5CH_3 + HNO_3 \longrightarrow C_6H_4CH_3(NO_2) + H_2O$$
$$C_6H_4CH_3(NO_2) + 2HNO_3 \longrightarrow C_6H_2CH_3(NO_2)_3 + 2H_2O$$

В этом способе при введении первой нитрогруппы пользуются слабой кислотной смесью, а крепкая кислотная смесь, удовлетворяющая требованиям введения третьей нитрогруппы, расходуется при введении последних двух нитрогрупп. Поэтому этот способ экономически выгоднее первого.

Нитрование в две стадии через динитросоединение:

$$C_6H_5CH_3 + 2HNO_3 \longrightarrow C_6H_3CH_3(NO_2)_2 + 2H_2O$$
$$C_6H_3CH_3(NO_2)_2 + HNO_3 \longrightarrow C_6H_2CH_3(NO_2)_3 + H_2O$$

Этот способ выгоднее предыдущего, так как крепкая смесь расходуется только для введения третьей нитрогруппы, а две первые нитрогруппы вводят с помощью более слабой кислотной смеси.

Нитрование в три стадии. При этом способе крепкая кислотная смесь расходуется на введение только третьей нитрогруппы в ядро, менее крепкая — на введение второй нитрогруппы и совсем слабая — на введение первой нитрогруппы. Расход концентрированных кислот в этом случае еще меньше, чем при нитровании по способам, указанным выше.

Нитрование с разделением третьей стадии на несколько этапов (фаз). При этом способе расход крепких кислот снижается еще больше. Расчленяя нитрование на несколько этапов, можно в первых из них применять кислотные смеси менее концентрированные, так как нитрование здесь будет идти при избытке нитруемого соединения. Лишь по мере уменьшения действующей массы нитруемого соединения на конечных этапах потребуются более концентрированные кислотные смеси.

С увеличением числа стадий нитрования усложняется оборудование и увеличивается расход рабочей силы. Однако при рациональном оформлении технологического процесса и удачной конструкции аппаратов число этапов нитрования может быть значительно увеличено [3].

Разделение процесса на несколько этапов выгоднее проводить в последней стадии (при введении третьей нитрогруппы), так как вследствие трудности этого процесса здесь требуется более концентрированная кислотная смесь.

Степень нитрования в отдельных стадиях может быть различной. Процесс можно вести с соблюдением точных мольных отношений реагирующих компонентов и без их соблюдения. В первом случае при введении первой нитрогруппы весь углеводород нит-

ряется до мононитросоединения, при введении второй - до динитросоединения и при введении третьей — до тринитросоединения. Такое построение процесса позволяет легко осуществлять контроль полупродуктов (например, сразу же обнаруживается брак и т. д.); при ведении нитрования в разных зданиях четко разделяется назначение каждого, получаемый нитропродукт имеет определенные свойства (физико-химические константы).

Во втором случае при введении первой нитрогруппы на первой стадии углеводород нитруется только на 50% до мононитросоединения с целью максимального использования азотной кислоты. На второй стадии процесс ведут так, чтобы полученный нитропродукт был жидким при низкой температуре; это достигается, если в нем присутствует мононитросоединение. Жидкий продукт легче отделить от отработанной кислоты.

Кислотооборот

При нитровании серно-азотной кислотной смесью серная кислота в процессе нитрования не расходуется, а лишь разбавляется водой и выходит из производства в виде так называемой отработанной кислоты. В целях экономии серной кислоты при многостадийном производстве полинитросоединений отработанные кислоты высших стадий нитрования используют для приготовления из них кислотных смесей для низших стадий нитрования. Например отработанная кислота третьей стадии идет частично или полностью на приготовление кислотной смеси для второй стадии, отработанная кислота второй стадии — на приготовление кислотной смеси первой стадии. Такое использование отработанных кислот высших стадий нитрования для приготовления кислотных смесей низших стадий нитрования называется кислотооборотом. Рациональный кислотооборот обеспечивает минимальные расходные коэффициенты кислот при большом выходе и высоком качестве продукта. Кислотооборот возможен потому, что для высшей степени нитрования требуются более крепкие кислоты, чем для низшей. В процессе нитрования рационален противоток продукта и кислоты.

Известны способы производства нитросоединений без применения кислотооборота, с неполным кислотооборотом и с полным кислотооборотом.

Способ без применения кислотооборота рационален только в производстве, где нет необходимости дробить процесс на несколько стадий. В многостадийном способе (например, при трехстадийном нитровании толуола) кислотооборот не применяется лишь в ранний период развития этого способа производства, кислотные смеси для каждой стадии нитрования готовили из свежих кислот, а отработанные кислоты выбрасывали. Способ с неполным кислотооборотом применялся ранее в двухстадийном способе нитрования ксилола до тринитроксилола.

Полный кислотооборот, где отработанные кислоты высших стадий нитрования полностью используются для составления кислотных смесей низших стадий, наиболее выгоден. При этом способе, помимо уменьшения общего расхода серной кислоты, уменьшается также и расход азотной кислоты благодаря более полному ее использованию. Облегчается регенерация отработанной кислоты при денитрации, так как она получается в виде наиболее слабой отработанной кислоты первой стадии нитрования с содержанием 65—70% H_2SO_4 и незначительного количества нитросоединений. Извлечение же азотной кислоты и разложение нитрозилсерной кислоты при денитрации происходит тем легче, чем слабее серная кислота, в которой они растворены.

В случае прямого слива кислотной смеси и нитруемого соединения применение кислотооборота допустимо лишь при условии тщательной очистки от растворенных нитропродуктов отработанной кислоты, идущей на составление кислотной смеси. Последнее осуществляется охлаждением отработанной кислоты и длительным отстаиванием ее (до 20 суток), в противном случае усиленно идут процессы окисления и осмоления.

Иначе обстоит дело при обратном сливе. В этом случае всегда имеется избыток азотной кислоты и приливаемый углеводород сразу же превращается в нитросоединение, не взаимодействующее с органическими примесями кислотной смеси. Следовательно, при обратном сливе не обязательно охлаждать и отстаивать отработанные кислоты, идущие на приготовление кислотных смесей. Отработанные кислоты из сепаратора сразу направляют в нитратор низшей стадии, смешивают их с азотной кислотой и, получив таким образом кислотную смесь, начинают нитрование. Такой кислотооборот называется горячим. Преимущества его следующие:

1) отпадает необходимость предварительного длительного отстаивания отработанных кислот, требующего большого числа емкостей,

2) не требуется специальных аппаратов для смешения кислот,

3) сокращается обслуживающий персонал.

Наличие в отработанных кислотах растворенного нитропродукта не является препятствием для применения горячего кислотооборота. Количество пронитрованного продукта, возвращаемого на предыдущую стадию нитрования, не так уж велико. В растворе будет смесь пронитрованного продукта с большей частью недонитрованного, так как растворимость последнего в кислотной смеси выше.

Наиболее желательным является замкнутый кислотооборот, когда отработанная кислота, выходящая из цеха нитрования, после денитрации и концентрирования полностью возвращается на нитрование. При таком кислотообороте серная кислота, необходимая в качестве среды для реакции, используется в производстве в замкнутом цикле и к ней добавляется лишь небольшое количество свежей серной кислоты для восполнения потерь.

Цикличность процесса

По цикличности процесса различают периодические (с коротким циклом) и непрерывные процессы нитрования (с длинным циклом, обычно прерываемым лишь при необходимости ремонта аппаратуры, исправления нарушений процесса и по другим причинам).

Между периодическим и непрерывным процессами есть принципиальная разница. Периодический процесс характеризуется единством места протекания отдельных стадий и неустановившимся состоянием во времени. Осуществляется он в аппаратах периодического действия. При периодическом процессе конечный продукт выгружается из аппарата через определенные промежутки времени. После разгрузки аппарата в него снова загружают исходные компоненты, и производственный цикл повторяется. Непрерывный процесс характеризуется единством времени протекания всех стадий, установившимся состоянием и непрерывной выгрузкой конечного продукта. Осуществляется он в аппаратах непрерывного действия.

Более совершенными являются непрерывные процессы нитрования. Как правило, они значительно безопаснее, легко могут быть автоматизированы, требуют меньшей затраты рабочей силы, наиболее производительны и экономичны. Меньшая опасность непрерывного процесса обусловлена тем, что в реакторе находится в основном прореагировавшая система, а компоненты подаются со скоростью, близкой к скорости их взаимодействия. Отрицательной стороной нитрования в аппаратах непрерывного действия является то, что реакция идет с кислотной смесью наименьшей активности (нитромасса, находящаяся в аппарате, практически представляет собой отработанную кислоту), поэтому скорость реакции мала, однако это предотвращает самопроизвольный разогрев нитромассы.

Нередко, чтобы достичь высокой производительности реактора, компенсируют снижение скорости нитрования (вследствие низкой концентрации нитрующей ванны) повышением температуры. Это не всегда благоприятно сказывается на выходе (потери за счет окисления), а также и на качестве продукта (например, нитрование толуола при повышенной температуре вызывает увеличение выхода нежелательного *м*-нитротолуола).

В установках непрерывного действия, как правило, более сложна организация ремонта аппаратов. Ремонт одного аппарата часто влечет за собой остановку других, связанных в единую систему непрерывного процесса, поэтому требуется четкая организация ремонтной службы.

При недостаточно тщательном контроле в непрерывном процессе возможно получение некондиционного продукта, который не всегда можно исправить без остановки производства.

Указанные выше соображения необходимо учитывать при решении вопроса о цикличности процесса нитрования того или иного продукта, так как, несмотря на принципиальную целесообразность непрерывного процесса, не исключена возможность, что в отдельных случаях периодический процесс может оказаться более целесообразным. Периодические процессы применяются главным образом на установках сравнительно небольшой производительности и там, где еще не найдены оптимальные решения для проведения процессов в непрерывно действующей аппаратуре Таким образом, периодический процесс во всех случаях надо рассматривать как переходный этап к непрерывному

АППАРАТУРА

Нитрование включает два основных процесса: собственно нитрование и отделение полученного нитропродукта от отработанной кислоты Ниже мы рассмотрим требования, предъявляемые к конструкции основных аппаратов для этих процессов [4].

Нитраторы

Реакция нитрования осуществляется в аппаратах, называемых нитраторами

Конструкция нитратора должна быть достаточно простой, доступной для осмотра и удобной для обслуживания. Это особенно важно для тех аппаратов, в которых получаемое нитросоединение в неочищенном виде обладает недостаточной стойкостью Длительное пребывание такого продукта в местах аппарата, недоступных для осмотра и очистки, может привести к разложению продукта и аварии.

Нитратор для получения нитросоединений, обладающих взрывчатыми свойствами, должен иметь нижний спускной сток для соединения с аварийным резервуаром. Сечение стока должно быть таким, чтобы содержимое аппарата можно было быстро спустить в аварийный чан.

Для поддержания необходимого теплового режима нитратор должен иметь достаточную поверхность теплообмена, что обычно достигается применением змеевиков. Змеевики — наиболее уязвимая часть аппарата, они сравнительно легко выходят из строя вследствие коррозии. Попадание воды из змеевика в нитратор может привести к аварии из-за сильного температурного скачка вследствие разогрева содержимого за счет теплоты гидратации и вскипания или в худшем случае к выбросу нитромассы из аппарата Нередко течь змеевика бывает причиной пожара или даже взрыва Во избежание аварии змеевики периодически осматривают Желательно подачу воды в змеевики производить путем подсоса.

Последнее может быть достигнуто, например, размещением трубы, отводящей воду, значительно ниже уровня змеевика Если при таком устройстве спускной линии в змеевике образуется отверстие, то вначале происходит лишь засасывание нитромассы в змеевик При аварии из воронки, принимающей отходящую из змеевика воду, выделяются окислы азота.

Нередко вследствие большой скорости нитрования некоторых соединений и, следовательно, значительного количества тепла, выделяющегося в единицу времени, производительность нитратора зависит от его теплотехнических данных. Производительность нитраторов при этом пропорциональна количеству тепла, которое может быть отведено теплообменной поверхностью от реакционной массы в единицу времени. В данном случае желательно иметь нитраторы такой конструкции, чтобы они имели наибольшую поверхность охлаждения.

Иногда идут также на создание дополнительных элементов поверхности охлаждения, кроме той, что имеется внутри аппарата (например, в виде змеевиков и рубашки). Такими дополнительными поверхностями могут быть выносные холодильники.

Для усиления теплоотвода нередко охлаждение нитратора ведут специальными рассолами, охлажденными до низкой температуры. Это, по-видимому, более целесообразно, чем создание дополнительной поверхности охлаждения, и чаще практикуется в производстве взрывчатых веществ.

Для лучшего контактирования подаваемых в аппарат компонентов необходимо интенсивное перемешивание, поэтому нитраторы снабжают пропеллерными или турбинными мешалками. Можно применять и другие способы перемешивания Перемешивание при нитровании необходимо также для более интенсивного и равномерного отвода тепла от всей нитромассы, находящейся в аппарате. В аппарате не должно быть зон застоя, так как в них может происходить местный перегрев нитромассы вследствие недостаточного теплоотвода. Такой перегрев может привести к резкому увеличению скорости основной и побочных реакций, что весьма опасно Интенсивное перемешивание при нитровании в гетерогенной среде способствует также повышению скорости процесса.

Материал для нитратора подбирают в зависимости от свойств находящихся в нем реагентов. При нитровании ароматических углеводородов серно-азотными кислотными смесями высокой концентрации, содержащими не более 20—25% воды, нитратор может быть изготовлен из чугуна или обычной стали В случае применения для нитрования серно-азотных кислотных смесей более низкой концентрации, чистой азотной кислоты или ее смесей с уксусной кислотой (например, при получении гексогена) нитратор делают из специальной нержавеющей стали или другого кислотоупорного материала.

Нитратор снабжают термометром или термопарой и специальным устройством для отсоса выделяющихся при нитровании газов и паров.

Одна из конструкций нитратора приведена на рис. 12. Нитратор снабжен змеевиком и рубашкой. Змеевик в данном случае предназначен для подачи воды с целью охлаждения, а рубашка — для подачи пара при необходимости подогрева. Подогрев нитромассы иногда бывает нужен в конце процесса нитрования, когда теплота реакции недостаточна для поддержания необходимой температуры вследствие малых концентраций реагирующих компонентов. В таком случае пар может быть подан в змеевик, что дает возможность обойтись без рубашки, которая затрудняет осмотр корпуса снаружи.

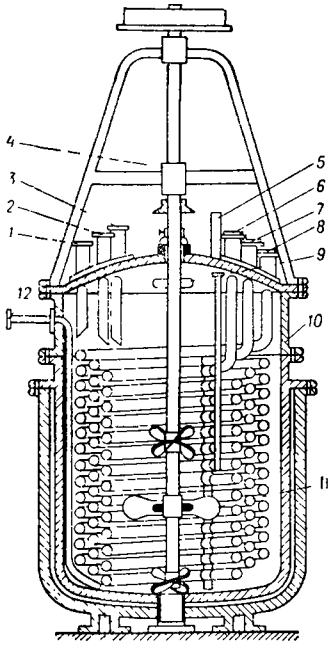


Рис. 12. Нитратор периодического действия.

1—3 — входной патрубок трубопроводов для компонентов *4* — подшипник; *5* — термометр, *6—8* — входной патрубок водяного охлаждения, *9* — люк, *10* — корпус, *11* — пропеллер, *12* — переточная труба

На станине в подшипниках подвешена пропеллерная мешалка. Вал мешалки снабжен маслоуловителем во избежание попадания масла в нитратор, что может привести к загоранию, если нитромасса содержит высококонцентрированные кислоты. В крышке вал мешалки проходит через гидравлический затвор, заливаемый купоросным маслом. Свободно лежащая крышка люка обеспечивает безопасность работы нитратора. При возникновении или усилении в нитраторе окислительных процессов, сопровождающихся выделением газообразных продуктов, повышение давления в нем вследствие накопления этих продуктов под крышкой аппарата будет исключено, так как при этом газообразные продукты сбросят крышку люка, что поможет предотвратить аварию, особенно при загорании нитропродукта в аппарате.

Аппараты для отделения нитропродуктов от отработанных кислот

После нитрования полученный нитропродукт должен быть отделен от отработанной кислоты. Конструкции аппаратов, предназначенных для этой цели, весьма разнообразны. Принципиальное различие для этих конструкций определяется агрегатным состоянием разделяемых компонентов. Если нитропродукт жидкий и удельный вес его отличен от удельного веса отработанной кислоты, то отделение его может быть осуществлено путем отстаива-

ния Если нитропродукт твердый, то отработанную кислоту отделяют фильтрованием или отжимом.

Разделение продукта путем отстаивания проводят в сепараторах различной конструкции. Эти аппараты должны обеспечивать хорошую сепарацию с максимальной скоростью. Увеличению скорости сепарации способствует уменьшение толщины слоев, повышение температуры сепарируемой массы и др. Скорость сепарации сильно зависит от конструкции сепаратора. В некоторых сепараторах внутри делают полки для уменьшения толщины слоев. Применяются также сепараторы с использованием центробежной силы.

Твердый нитропродукт отделяют от отработанной кислоты путем фильтрования на воронках или отжима на центрифугах, а также вакуумных или друк-фильтрах. При выборе того или иного типа аппарата прежде всего учитывают требования техники безопасности. Например, высокочувствительные взрывчатые вещества отделять от отработанной кислоты на центрифугах нельзя. Применение друк-фильтров опасно, если вещества обладают в неочищенном состоянии пониженной стойкостью (например, тэн, тетрил). Загорание таких веществ под давлением может привести к взрыву.

Отделенные твердые или жидкие продукты промывают водой для удаления кислоты и затем очищают в соответствии с их свойствами и природой присутствующих примесей.

Это общие требования к конструкции типичных аппаратов. В промышленности взрывчатых веществ применяется много оригинальных конструкций, например нитраторы в виде инжекторов, а сепараторы в виде центрифуг, имеются конструкции аппаратов непрерывного действия, выполняющих обе функции: нитратора и сепаратора, и др Однако все они должны удовлетворять основным перечисленным требованиям: для нитраторов особое значение имеет теплоотвод и перемешивание, для сепараторов — быстрота и высокая степень разделения компонентов.

СХЕМЫ И КОНСТРУКЦИИ ОТДЕЛЬНЫХ УСТАНОВОК

Для проведения нитрования в малом масштабе еще продолжают применять установки периодического действия [4], для производств же большого масштаба периодические нитраторы неэкономичны и в настоящее время практически заменены нитраторами непрерывного действия. В работах [5—8] описаны преимущества и недостатки периодических процессов, основные из которых указаны в предыдущем разделе.

В литературе дан обзор различных конструкций нитраторов периодического и непрерывного действия [5—9], описан также принцип работы распространенных при нитровании установок непрерывного действия [4].

На рис 13 показана принципиальная технологическая схема непрерывного процесса. Она включает последовательно соединенные

реакторы, представляющие собой емкость с мешалкой, и статические сепараторы Установка может быть использована для получения нитропроизводных различных соединений путем нитрования серно-азотной кислотной смесью, при этом для создания определенных условий сепараторы располагают либо после каждого нитратора, либо после нескольких последовательно соединенных нитраторов. Механическое перемешивание должно обеспечивать образование достаточно тонкой эмульсии и хороший теплоотвод через стенки змеевиков, расположенных в реакторах. В первый нитратор

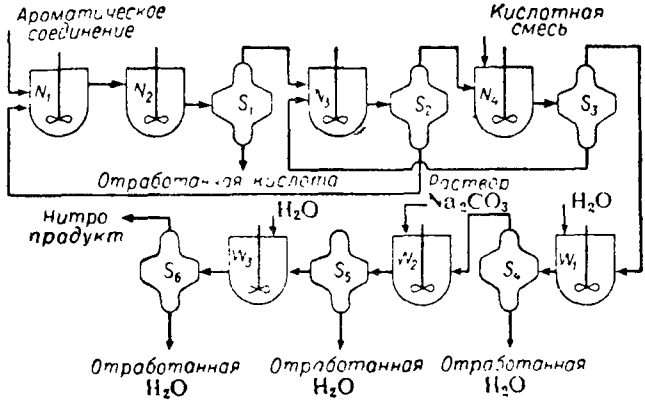


Рис 13. Нитрование ароматических углеводородов в реакторах непрерывного действия:
N_1—N_4—нитратор· S_1—S_6—сепаратор, W_1—W_3—промывной аппарат.

поступает ароматическое соединение и частично истощенная кислотная смесь. Полученная эмульсия течет через ряд нитраторов (на схеме их два) в первый сепаратор, где происходит расслаивание кислотной и органической фазы Органический слой стекает в следующий нитратор, а кислотный, представляющий собой отработанную кислоту, направляют на регенерацию серной кислоты. Кислотную смесь, предназначенную для полного нитрования, подают в последний нитратор, а из него — через последний сепаратор в обратном направлении в предыдущие нитраторы. Такая организация подачи реагентов создает условия противоточного нитрования, при которых наиболее концентрированная кислотная смесь контактирует с наиболее пронитрованными ароматическими соединениями и наиболее разбавленная кислотная смесь контактирует с менее пронитрованными ароматическими соединениями Из последнего сепаратора нитропродукт перетекает в серию промывных аппаратов, представляющих собой последовательно соединенные емкости с мешалкой, отделенные друг от друга сепараторами.

Нитропродукт обычно отмывают от кислоты вначале водой, затем разбавленным раствором соды и затем снова водой.

Число нитраторов и их объем определяются как необходимостью создания определенных условий процесса (время пребывания, температурный режим), так и экономическими соображениями. Обычно установка включает несколько нитраторов и несколько сепараторов [9]

Принцип противотока (кислота — нитруемое соединение) достигается различными техническими приемами Так, предложена установка из ряда последовательно соединенных аппаратов: нитратор — сепаратор (рис. 14) [10] В качестве смесительного устройства используется турбинка, поднимающая из полусферической чаши поток компонентов, поступающих из сепараторов

Лучше всего обеспечивает противоточное движение компонентов секционный аппарат вертикального типа

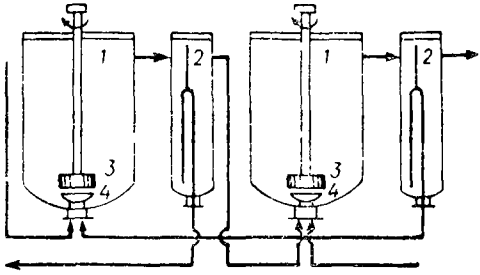


Рис. 14. Конструкция нитрационного узла для противоточного нитрования:
1 — нитратор, *2* — сепаратор, *3* — турбинка, *4* — полусферическая чаша.

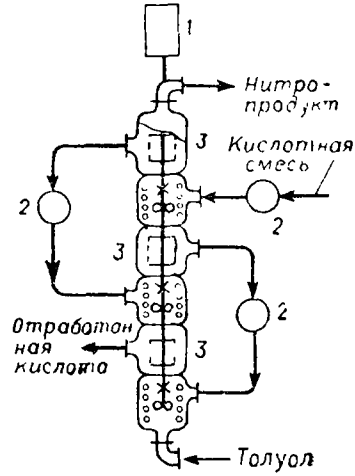


Рис. 15 Конструкция секционного аппарата вертикального типа
1 — электродвигатель, *2* — теплообменники, *3* — центрифужные сепараторы

(рис. 15) Аппарат по вертикали разделен на нитрационные и сепарационные секции, через которые проходит вал, вращающийся от электродвигателя, расположенного над верхней частью аппарата. В нитрационных секциях на вал насажены лопасти мешалок, сепарационные же секции прикреплены к валу и вращаются вместе с ним подобно центрифуге.

В аппарате обеспечивается противоток между кислотной смесью и нитруемым ароматическим соединением благодаря тому, что кислотная фаза, как более тяжелая, стекает вниз, а более легкая органическая фаза поднимается вверх Теплоотвод осуществляется как посредством змеевиков, расположенных в нитрационной секции, так и за счет охлаждения кислоты в специальном теплообменнике. Применение внешнего охлаждения кислоты вместо внутреннего позволяет сократить до минимума размеры нитратора.

Схема процесса мононитрования ароматических соединений (толуола, ксилола) чистой азотной кислотой (рис. 16) была предложена Отмером [11—13] как более экономичная, чем мононитрование серно-азотной кислотной смесью. Реакционная вода непрерывно отгоняется из реактора в холодильники в виде азеотропа, который она образует с нитруемым углеводородом. Последний после охлаждения снова возвращают в реактор в качестве флегмы, а воду выбрасывают. Таким образом в реакторе постоянно поддерживается высокая концентрация нитрующей кислоты.

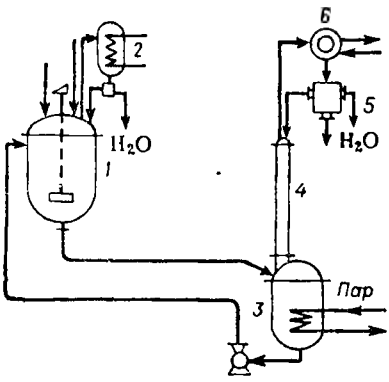


Рис. 16. Нитрование ароматических соединений чистой азотной кислотой

1 — реактор, *2* — обратный холодильник *3* — сепаратор, *4* — ректификационная колонна· *5* — декантер *6* — конденсатор.

Установка включает два основных аппарата, в первом (емкость с мешалкой) происходит нитрование, а во втором — сепарация азотной кислоты от нитропродукта. Азотная кислота из сепаратора возвращается снова в первый аппарат, куда непрерывно дозируют углеводород и 65—70%-ную азотную кислоту. Температура в реакторе поддерживается возвратом из холодильника флегмы. Нитромасса из реактора периодически сливается в сепаратор, где происходит расслаивание. Нижний слой, представляющий собой азеотроп азотной кислоты и воды, возвращается в первый реактор, а верхний — азеотроп мононитросоединения и воды — отгоняется в ректификационную колонну. Высшие продукты нитрования — ди- и тринитросоединения — скапливаются в нижней части сепаратора, и их нужно непрерывно удалять, чтобы избежать аварии вследствие разложения этих продуктов. В 1960 г. на подобной установке при получении нитробензола произошел взрыв, после чего работа была возобновлена на установке меньшего масштаба [4] Конструкции нитраторов колонного типа, предложенные ранее, описаны в работе [14].

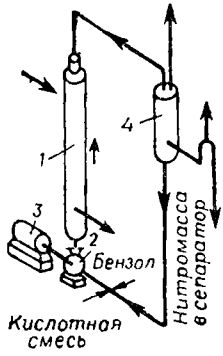


Рис. 17. Трубчатый реактор для непрерывного нитрования бензола

1 — теплообменник *2* — центробежный насос, *3* — мотор; *4* — промежуточный резервуар

В последние годы для нитрования стали применять трубчатые реакторы, в которых ароматический углеводород и кислотная смесь соединяются соударением двух потоков, благодаря чему достигается хорошее эмульгирование [15]. Затем эта смесь течет через трубчатый реактор с турбулентностью, характеризующейся

числом Рейнольдса 2100 и выше. Обеспечение достаточной турбулентности очень важно не только для хорошего эмульгирования двухфазной системы, но и для обеспечения высокой теплопередачи через стенки реактора.

На рис. 17 дана схема типичного процесса в трубчатом реакторе для нитрования бензола до мононитробензола [6] Кислотную смесь и бензол подают в трубу, по которой течет рециркулирующая нитромасса. Весь поток жидкостей перегоняется по системе центробежным насосом, в котором в значительной степени проходит реакция. Система включает кожухотрубный теплообменник *1*; после теплообменника эмульсия попадает в промежуточный резервуар *4*, из которого часть ее идет в сепаратор, а большая часть — на рециркуляцию. Рециркуляция позволяет легче поддерживать температурный режим процесса и иметь лишь небольшие изменения в составе нитромассы.

В работе [16] обсуждается вопрос оптимальной конструкции нитратора, представляющего собой комбинацию аппарата идеального вытеснения с устройством частичной рециркуляции реакционной массы

КОНТРОЛЬ ПРОЦЕССА НИТРОВАНИЯ

Технологический процесс химического производства строго регламентирует качество исходных продуктов, их расход в определенной пропорции и необходимые условия протекания процесса. Неизменность этих условий обеспечивается постоянным контролем [17]

Контроль производства для химической промышленности в целом и для производства взрывчатых веществ в частности имеет решающее значение. Правильное проведение технологического процесса обеспечивает безопасность производства, гарантирует требуемое качество получаемых продуктов и позволяет снизить расход сырья и энергии.

При контроле процесса нитрования большое значение имеет наблюдение за температурой, так как температура является основным фактором, определяющим выход продукта и особенно безопасность процесса. Важен и контроль за состоянием среды, в которой проходит реакция. Одним из проявлений правильного течения реакции является характеристика полупродуктов и продуктов производства: плотность, температура затвердевания или плавления.

В последние 10—15 лет особое внимание уделяется автоматизации контроля производства. Разработаны приборы, контролирующие поток реагентов с использованием методов инфракрасной спектроскопии, масс-спектроскопии, хроматографии, пламенной фотометрии, pH-метрии, колориметрии и др. [18].

Наряду с автоматизацией контроля стоит задача автоматического управления, что особенно актуально для взрывоопасных и вредных производств. Автоматическое регулирование процесса

обеспечивает работу аппаратов в оптимальных условиях, что приводит к увеличению производительности аппаратуры, повышению качества продукта и снижению расходных коэффициентов. Для автоматизации во всех ответственных частях непрерывно работающих аппаратов ставят приборы, следящие за уровнем, цветом, качеством, концентрацией перерабатываемых материалов и поддерживающие эти параметры в определенных границах.

Одновременно проводятся работы по подготовке технологических процессов к автоматизации. Элементами такой подготовки являются отработка непрерывных технологических процессов, изучение взаимосвязи параметров с целью выбора минимального количества контрольных точек, разработка и внедрение датчиков контроля и регулирования.

Прогресс в области создания средств получения и переработки информации, а также совершенствование технологических процессов в настоящее время создали реальные условия для комплексной автоматизации производства взрывчатых веществ Решение проблемы автоматизации связывается с повышением безопасности и эффективности процессов, увеличением производительности технологических линий, улучшением условий труда обслуживающего персонала [19] Автоматизация позволяет полностью вывести обслуживающий персонал из опасных зон производства Кроме того, при автоматизации процесс ведется строго в пределах установленных норм, без нарушений, которые нередко допускаются при ручной регулировке.

Автоматическое регулирование сочетается с дистанционным управлением (из диспетчерских пультов), сигнализацией и блокировками безопасности. В современном диспетчерском пульте находится щит приборов контроля и регулирования, мнемосхема, установка двусторонней громкоговорящей связи, телеустановка и перископы для визуального наблюдения за течением процесса. Это позволяет видеть необходимые показания, наблюдать по приборам за потоком технологических материалов и управлять установкой на расстоянии.

Однако дистанционное управление — это неполная автоматизация, так как процессом управляет человек, включая исполнительные устройства по показаниям измерителя. Большое число точек контроля и управления неизбежно приводит к применению большого числа контрольно-измерительных приборов, наблюдение за работой которых также становится очень сложным и выдвигает новые проблемы. Основной из них является проблема автоматического регулирования процесса счетно-решающей машиной.

Простая замена людей автоматами, которые будут поддерживать в заданных пределах температуру, давление и расход материалов в разных частях установки, не может полностью выполнить основную задачу — получение продукта с максимальным качеством и минимальными затратами. Современный уровень раз-

вития радиоэлектроники позволяет ученым и инженерам ставить и разрешать задачи создания новых устройств, которые освобождают человека от необходимости следить за производственным процессом и управлять им с помощью управляющих машин, что даст возможность перейти от автоматизации отдельных агрегатов к комплексной автоматизации цехов, заводов

Управляющие машины собирают информацию о ходе технологического процесса, регистрируют и обрабатывают ее, принимают решения и выдают команды для перемещения регулирующих органов, в результате чего осуществляют изменение соответствующих параметров и поддерживают оптимальный режим [17]. Таким образом, машина заменяет идеального оператора, который работает непрерывно, точно, досконально знает весь процесс

Для машинного управления химическим процессом нужно ввести в машину «руководство» к действию — алгоритм, т. е. систему уравнений, выражающую количественную зависимость, например, выхода готового продукта от различных факторов Для этого необходимо иметь математическую модель процесса, т. е. систему уравнений в виде полиномов. Уравнения связывают входные и выходные потоки отдельных процессов и всего производства в целом.

Для составления математического описания химического процесса используют данные о физико-химии процесса, уравнения констант скорости реакций, констант равновесия, массо- и теплопередачи и т. п.

Алгоритм — инструкция поведения машины — предписывает ей все время вести процесс на оптимальном режиме Машина позволяет также вести процесс на таких режимах, управление которыми вручную неосуществимо, например, из-за недостаточной быстроты человеческих реакций, в частности на различного рода критических режимах. При возникновении аварийной ситуации (например, повышение температуры, опасность взрыва) машина прекращает обычный расчет и производит другой расчет, цель которого — вогнать «взбунтовавшийся» параметр в норму.

При автоматизации производства взрывчатых веществ и выборе соответствующих контролирующих приборов необходимо учитывать взрывоопасность производства и коррозионную способность реагентов Кроме того, такие основные процессы (к тому же наиболее нуждающиеся в автоматизации), как нитрование, для контроля довольно сложны, поскольку они включают, помимо наблюдения за температурой, определение составов кислотной смеси и нитруемого продукта. Поэтому первым шагом в направлении полной автоматизации должна быть автоматизация отдельных процессов, создающая предпосылки для общей автоматизации. Наиболее просто решается вопрос автоматического контроля и регулирования температуры

Ряд литературных данных показывает, что вопросу автоматизации производства взрывчатых веществ уделяется большое внимание. Так, имеется описание полностью автоматизированного

процесса производства нитроглицерина [20]. Составлена математическая модель процесса многостадийного нитрования толуола [21]. Эти примеры показывают реальность осуществления автоматического контроля и управления технологическими процессами при производстве взрывчатых веществ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Battegay M., Bull Soc chim France, **43**, 109 (1928).
2. McCormack H., Ind Eng Chem., **29**, 1333 (1937).
3. Raczynski S., Przem Chem., **42**, № 9, 470 (1963).
4. Albright L. F., Chem Eng., **73**, № 10, 161 (1966)
5. Urbanski T., Chemistry and Technology of Explosives, v. I, Warszawa, 1964
6. Groggyins P. H., Unit Processes in Organic Synthesis, 5th ed., New York, 1958, p. 100
7. Klassen H. J., Humphrys J. M., Chem. Progr Eng., **49**, 641 (1953).
8. Meissner F., Wannschaff G., Othmer D., Ind Eng Chem., **46**, 718 (1954)
9. Adams R. K., пат США 2947791, 1960.
10. Markert E., пат ГДР 24739, 1963
11. Ross D. V., пат США 2739174, 1956
12. Othmer D. F., Jacob J. J., Levy J. F., Ind Eng Chem., **34**, 286 (1942)
13. Othmer D. F., Kleinhaus H. L., Ind Eng Chem., **36**, 447 (1944)
14. Горст А. Г., Химия и технология нитросоединений, Оборонгиз, 1940
15. Kouba D. L., Paul J. T., Stow F. S., пат. США 2951746, 2951877, 1960
16. Blenke H., Bohner K., Schuster S., Chem. Ing.-Techn., **37**, 289 (1965)
17. Денисов О. К., Хим. пром., **9**, 67 (1965)
18. Noebels H., Chem Eng Progr., **52**, 228 (1956).
19. Lazari F., Securitas, **47**, 3 (1962); Егоров С. В., Сахненко В. И., Безопасность труда в промышленности, **11**, 48 (1967)
20. Process Control and Automation, **3**, 275 (1956), Craik J., Chem a Ind., **1959**, 25
21. Bogosavljevic M., Automatika, **7**, 230 (1966).

ГЛАВА 5

КИСЛОТНОЕ ХОЗЯЙСТВО

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КИСЛОТ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ДЛЯ НИТРОВАНИЯ

Расход кислот для нитрования при производстве взрывчатых веществ в значительной степени превышает расход нитруемого соединения.

Ниже приведен примерный расход кислот на 1 т некоторых основных (штатных) взрывчатых веществ (в пересчете на моногидрат), кг [1]:

	Тротил	Динитронафталин	Тетрил	Гексоген
Серная кислота олеум с 20% SO_3	1500	—	—	—
купоросное масло с 92% H_2SO_4 . .	1300	1800	4700	—
Азотная кислота 96—98% HNO_3 . .	—	—	—	10000
меланж	1250	1130	2750	—
55—60% HNO_3 . .	700	—	—	—

В качестве отхода производства получается большое количество отработанных кислот, содержащих в основном серную кислоту. Отработанные кислоты перерабатывают и вновь используют в производстве. Потребление и оборот кислот на заводах взрывчатых веществ в несколько раз превышает количество выпускаемой продукции. Даже при наличии на таких заводах собственных кислотных производств мастерские нитрования должны иметь большие запасы кислот, чтобы обеспечить бесперебойную работу. В связи с этим возникает потребность в хранилищах и специальных пунктах для приемки кислот от поставщиков. Необходимы и другие вспомогательные мастерские, например для очистки и переработки отработанных кислот. Вся эта система и носит название кислотного хозяйства завода. В нее входят также абсорбционные установки по улавливанию паров и газов, выходящих из нитраторов.

Основная химическая промышленность и кислотные цехи заводов взрывчатых веществ выпускают в продажу серную и азотную кислоту определенных сортов, отвечающих требованиям ГОСТов Требования эти определяются, с одной стороны, условиями производства и транспортировки, а с другой — условиями применения кислот как в химической промышленности, так и в промышленности взрывчатых веществ

Азотная кислота. Плотность концентрированной азотной кислоты 1,51, удельная теплоемкость 0,5 ккал/кг, теплота образования

41,66 ккал/моль. Азотная кислота в виде чистого моногидрата является нестойким соединением и легко разлагается по уравнению:

$$4HNO_3 \longrightarrow 4NO_2 + O_2 + 2H_2O$$

Водные же растворы ее стойки, причем их стойкость увеличивается по мере повышения содержания воды, одновременно повышается и температура кипения. Концентрированная азотная кислота кипит при 86 °С с разложением. Кислота состава 68% HNO_3 и 32% H_2O кипит без разложения при 120,5 °С, давая азеотроп.

Низкая температура замерзания азотной кислоты позволяет хранить ее в неотапливаемых помещениях даже в северных районах страны. Исключение представляют лишь очень слабые растворы. Изменение температуры затвердевания в зависимости от концентрации показано на рис. 18. Диаграмма термического анализа системы HNO_3—H_2O указывает на образование гидратов азотной кислоты с водой $HNO_3 \cdot H_2O$ (т. пл. —38 °С) и $HNO_3 \cdot 3H_2O$ (т. пл. —18,5 °С). Наличие подобных соединений подтверждается также рефрактометрическим [2] и калориметрическим методами. При разбавлении азотной кислоты водой выделяется значительное количество тепла (добавление 1 моль воды к 1 моль азотной кислоты сопровождается выделением 3,5 кал тепла), на основании чего выдвинуто предположение, что молекулы азотной кислоты связывают молекулы воды водородными связями:

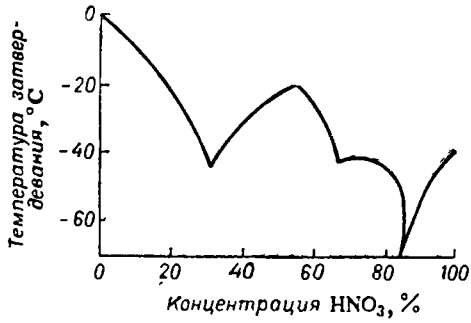
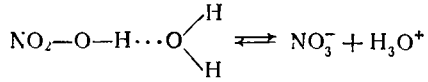


Рис. 18. Зависимость температуры затвердевания азотной кислоты от ее концентрации.



Азотная кислота взаимодействует с органическими соединениями и как нитрующий, и как окисляющий агент. Тип реакции зависит от природы нитруемого соединения и концентрации азотной кислоты. Концентрированная азотная кислота проявляет нитрующее действие (при низкой температуре), разбавленная — окисляющее действие, которое возрастает по мере разбавления кислоты и повышения температуры. Подобное двойственное поведение азотной кислоты объясняется различием ее структуры. Последняя может меняться при смешении азотной кислоты не только с водой, но и другими веществами, например серной или уксусной

кислотой, о чем было сказано ранее В работе [3] приведены подробные исследования физико-химических свойств азотной кислоты.

Азотная кислота обладает высокой реакционной способностью по отношению к неорганическим веществам Так, она растворяет почти все металлы Стойким к концентрированной азотной кислоте (более 80%) является алюминий. Высокая температура, а также примесь серной кислоты увеличивают растворяющее действие азотной кислоты на алюминий Существует большое число сплавов, стойких по отношению к азотной кислоте. В основном это хромоникелевые стали различных марок.

Уменьшение коррозионной способности азотной кислоты по отношению к стали и чугуну может быть достигнуто добавлением серной кислоты в концентрированную азотную кислоту. При этом эффективное действие добавки достигается при концентрации серной кислоты в азотной не менее 7% и при содержании воды не более 5%. Такая смесь (меланж) может храниться в железной аппаратуре.

Серная кислота. 100%-ная серная кислота (моногидрат) представляет собой тяжелую маслянистую жидкость с плотностью при 15°С 1,8356 При добавлении воды до концентрации кислоты 97,25% ее плотность повышается до 1,8415, дальнейшее увеличение количества воды вызывает снижение плотности. Моногидрат начинает кипеть при 290°С, разлагаясь при этом на H_2O и SO_3, последний улетучивается, а вода накапливается в остатке серной кислоты, и при 338°С образуется азеотропная смесь состава 98% H_2SO_4 и 2% H_2O.

При насыщении моногидрата серным ангидридом получается дымящая серная кислота. Главной составной частью дымящей серной кислоты или олеума является пиросерная кислота $H_2S_2O_7$, которую можно рассматривать как раствор серного ангидрида в моногидрате серной кислоты. Состав поэтому выражают в процентах ангидрида Плотность олеума по мере увеличения содержания SO_3 до 30% увеличивается, а далее падает.

Температура затвердевания серной кислоты является функцией ее состава, вернее содержания в ней воды или свободного серного ангидрида. Температура затвердевания серной кислоты, выпускаемой промышленностью (75%-ная, 92%-ная H_2SO_4 и олеум с 20% SO_3), более низкая, чем кислот с несколько большей или несколько меньшей концентрацией (рис. 19). Таким образом, требования к серной кислоте вызваны также условиями ее перевозки, особенно в районах с холодным осенне-зимним периодом. При перевозке кислот других концентраций пришлось бы чаще сталкиваться с их замерзанием в цистернах.

Действие серной кислоты на металлы различно в зависимости от концентрации. Слабая серная кислота очень легко разъедает (растворяет) железо, но не действует на свинец, и, наоборот, концентрированная легко разъедает свинец, но не действует на железо. Прекращение процесса растворения металла в кислоте

обусловлено образованием на поверхности металла защитной пленки нерастворимой в кислоте соли ($FeSO_4$ или $PbSO_4$) — процесс пассивации.

Практически в железных емкостях можно хранить серную кислоту с содержанием воды не более 25% Эта же концентрация является пределом и в случае хранения серно-азотной кислотной смеси. Смеси серной кислоты с окислами азота в отсутствие азотной кислоты вызывают коррозию свинца Из применяющихся в настоящее время в химической промышленности кислотоупорных

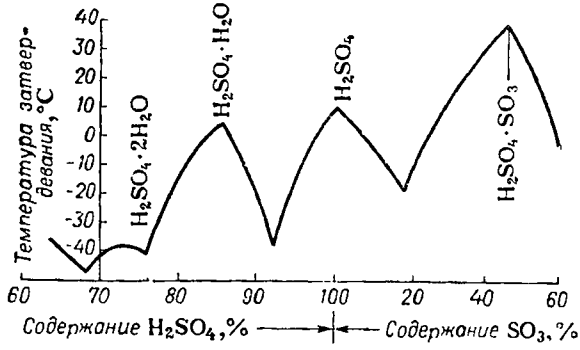


Рис. 19. Зависимость температуры затвердевания системы SO_3—H_2SO_4—H_2O от ее состава.

сплавов стойкими по отношению к серной кислоте любых концентраций (даже при повышенных температурах) являются хромистый чугун и термосилид. Так называемые кислотоупорные хромоникелевые стали стойки по отношению к серной кислоте лишь при наличии в ней азотной кислоты. В отсутствие HNO_3 стойкость их не превышает стойкости обыкновенной стали.

ТРАНСПОРТИРОВКА И ХРАНЕНИЕ КИСЛОТ

Кислоты перевозят в обыкновенных или специальных железнодорожных цистернах. Олеум, купоросное масло, меланж перевозят в стальных цистернах, а концентрированную азотиую кислоту — в хромоникелевых или алюминиевых.

Прибывшая на завод цистерна подается к кислотной мастерской, которая включает хранилище для свежих кислот, установку для слива кислот из железнодорожных цистерн, мешатели, мерники, вакуумные установки для зарядки сифонов, насосную станцию, дозировочные котлы, хранилище нитросмеси и отработанных кислот, лабораторию для контроля.

Слив кислот из цистерны производят после получения анализа и лишь в том случае, если кислота, прибывшая на завод, удовлетворяет соответствующим требованиям. Сливают азотную кислоту

из цистерны через колпак при помощи сифона, так как цистерны, предназначенные для перевозки кислот, обычно не имеют нижних сливных приспособлений. Сифон заполняется либо из специального заливного напорного бачка, либо при помощи насоса. В последнем случае резервуар-приемник должен быть расположен обязательно ниже котла цистерны. Слив можно производить также при помощи вакуума.

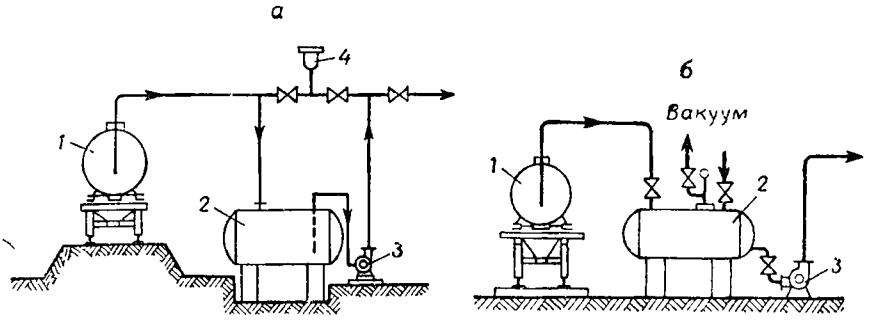


Рис. 20. Схема слива кислот с помощью сифона (*а*) и вакуума (*б*)·
1—цистерна, *2*—приемник, *3*—насос *4*—напорный бак

На рис. 20, *а* представлена схема слива кислоты при помощи сифона, заполняемого из напорного бака с постоянным запасом кислоты. Заполняется этот бак тем же насосом, который служит для перекачивания жидкости из приемного бака в резервуары-хранилища. Заливка насоса может производиться из напорного бака. Вследствие разности уровней между цистерной и приемным баком жидкость переливается самотеком.

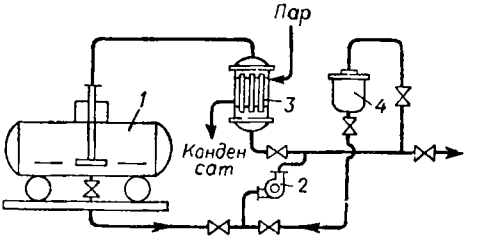


Рис. 21. Схема «циркуляционного» разогрева олеума:
1—цистерна *2*—насос; *3*—подогреватель; *4*—напорный бак для олеума.

Сифон может заполняться насосом, который служит одновременно и для перекачки кислоты из приемного бака в хранилища. В этом случае в приемном баке всегда должно оставаться количество кислоты, достаточное для заполнения сифона.

На рис 20, *б* представлена схема слива кислоты из цистерны в приемный бак, находящийся под вакуумом. После заполнения приемного бака кислотой последняя откачивается насосом.

Слив олеума в зимнее время осложняется, так как олеум замерзает при —11 °С (20%-ный олеум) при перевозке в цистерне по железной дороге. Замерзший олеум сливают несколькими способами Один из них заключается в установке цистерны

в специальный отапливаемый паром тепляк. Цистерна стоит в тепляке до тех пор, пока не расплавится в ней весь затвердевший олеум, затем его сливают одним из перечисленных выше приемов. Такой порядок разогрева неэкономичен вследствие расхода большого количества пара, кроме того, цистерна простаивает в тепляке иногда несколько дней.

Более целесообразен метод разогрева олеума, осуществляемый заливкой в цистерну предварительно подогретого олеума (в количестве 1500—2000 л), за счет теплоты которого часть замерзшего олеума расплавляется (рис. 21). Расплавленный олеум забирают насосом, прогоняют через подогреватель и снова подают в цистерну до тех пор, пока весь олеум в цистерне не расплавится, после чего насос переключают на подачу олеума в сборники-хранилища и опоражнивают цистерну. Олеум, 96%-ное купоросное масло, хранят в отапливаемых помещениях.

ХАРАКТЕРИСТИКА НИТРУЮЩЕЙ АКТИВНОСТИ КИСЛОТНЫХ СМЕСЕЙ

Нитрование большинства ароматических соединений проводят серно-азотными кислотными смесями. Как показано ранее, роль серной кислоты состоит в превращении азотной кислоты в нитрующую форму. Соотношение между серной и азотной кислотами должно быть таким, чтобы азотная кислота практически полностью израсходовалась на нитрование.

Нитрующая активность серно-азотной кислотной смеси определяется соотношением между серной кислотой и водой. В кислотной смеси это соотношение по мере расхода азотной кислоты на нитрование меняется, так как на 1 моль израсходованной азотной кислоты выделяется молекула воды. Способность кислотной смеси полностью отдать содержащуюся в ней азотную кислоту на нитрование ароматического соединения определяется соотношением серной кислоты и воды в отработанной кислоте. Это соотношение принято называть показателем дегидратации ПД:

$$\text{ПД} = \frac{\text{количество } H_2SO_4 \text{ в кислотной смеси, \%}}{\text{количество } H_2O, \text{ выделяющееся при нитровании, плюс количество } H_2O, \text{ содержащееся в исходной смеси, \%}}$$

Величина ПД кислотной смеси устанавливается экспериментальным путем.

Томлинсон и Гроггинс [4] характеризуют кислотные смеси несколько видоизмененным ПД, названным коэффициентом водоотнятия серной кислоты *DVS*, который рассчитывают по формуле

$$DVS = \frac{S}{\frac{N}{N_r} W W_p}$$

включающей коэффициент расхода азотной кислоты на нитрование. В этой формуле N_r — так называемый коэффициент азота, равный произведению массы

нитруемого материала на массу потребной для нитрования азотной кислоты; S, N, W — процентное содержание H_2SO_4, HNO_3, H_2O в исходной кислотной смеси, а W_p — количество воды выделяемое при нитровании Авторы считают, что при данной температуре для данного N_r выход продукта является функцией DVS

Значительно менее громоздко, более точно и вместе с тем, по нашему мнению, более наглядно дает представление о нитрующей способности смеси характеристика ее по фактору нитрующей активности, предложенная Холево [5].

Серная кислота, входящая в состав кислотной смеси, в процессе нитрования не расходуется, а лишь изменяется ее концентрация по мере расхода азотной кислоты и выделения реакционной воды. Так как при использовании на нитрование азотной кислоты выделяется эквимолекулярное количество воды, то в случае характеристики состава кислотной смеси в молных процентах концентрация серной кислоты будет постоянной. Та же зависимость, выраженная в весовых процентах, по Холево, будет следующей:

$$S_1 = S_c \frac{140 - N_1}{140 - N_c}$$

где S_c и N_c — концентрации серной и азотной кислот в кислотной смеси (в вес.% по отношению к общему весу H_2SO_4, HNO_3 и H_2O), а S_1 и N_1 — концентрации тех же компонентов в середине или в конце нитрования.

Если в этом выражении N_1 приравнять нулю, то S_1 примет определенное значение, названное Холево предельным фактором нитрующей активности кислотной смеси. Его обозначают Ф и вычисляют по формуле:

$$\Phi = S_c \frac{140}{140 - N_c}$$

Фактор нитрующей активности выражает концентрацию серной кислоты в отработанной кислоте при условии полного использования азотной кислоты в процессе нитрования.

Формула фактора нитрующей активности получена следующим образом Масса отработанной кислоты после полного израсходования HNO_3 на нитрование составляет

$$100 - N_c + \frac{18}{63} N_c = 100 - 0{,}714 N_c$$

где 100 — масса кислотной смеси, $\frac{18}{63} N_c$ — масса воды, выделенной при нитровании, 18 и 63 — молекулярный вес воды и азотной кислоты соответственно

$$\Phi = \frac{S_c \cdot 100}{100 - 0{,}714N} = \frac{140 S_c}{140 - N_c}$$

По приведенной формуле можно подсчитать предельную нитрующую активность кислотной смеси только в том случае, если она не содержит окислов азота. При использовании отработанной кислоты на приготовление кислотной смеси в ней, как правило, будут содержаться окислы азота и растворенный нитропродукт.

Окислы азота вступают в реакцию с серной кислотой, связывая ее в нитрозилсерную кислоту, с выделением воды:

$$\underset{2\cdot98}{2H_2SO_4} + \underset{76}{N_2O_3} \longrightarrow \underset{2\cdot127}{2HNSO_5} + \underset{18}{H_2O}$$

при взаимодействии 1 вес. ч. N_2O_3 свяжется H_2SO_4 $\frac{2\cdot98}{76} = 2{,}58$ вес. ч., выделится H_2O $\frac{18}{76} = 0{,}24$ вес. ч. и $HNSO_5$ $\frac{2\cdot127}{76} = 3{,}34$ вес. ч.

При расчете Ф нужно исходить из активного состава смеси, т. е. состава за вычетом балласта. При этом формула для расчета будет следующей:

$$\Phi = \frac{100\,(S_c - 2{,}58a)}{100 - 3{,}34a + 0{,}24a - 0{,}714N_c - b} = \frac{100\,(S_c - 2{,}58a)}{100 - 3{,}10a - 0{,}714N_c - b}$$

где a — содержание N_2O_3 в кислотной смеси, %; b — содержание нитропродукта, %.

Последнюю формулу можно применить в производстве для подсчета по результатам анализа Ф отработанной кислоты.

Таким образом, фактор нитрующей активности для исходной кислотной смеси и для отработанной кислоты, полученной после использования этой смеси, одинаков лишь в том случае, если при нитровании не шли окислительные процессы. Если при нитровании окислительные процессы имели место, то часть серной кислоты будет связана в нитрозилсерную кислоту выделенными при этом окислами азота, что снизит значение фактора нитрующей активности отработанной кислоты.

В отношении активности кислотных смесей справедливо следующее:

1. Из двух или нескольких смесей, имеющих одинаковый фактор активности, вначале будет наиболее активной та, у которой концентрация азотной кислоты больше *.

2. Из кислотных смесей, имеющих одинаковую концентрацию азотной кислоты, наиболее активной будет та, у которой фактор активности наибольший.

Характеристика кислотных смесей по фактору нитрующей активности оказалась очень полезной, так как она показала возможность применения для нитрования кислотных смесей различного состава при условии сохранения одинакового Ф. Это, в свою очередь, разрешило вопрос использования отработанных кислот для приготовления кислотных смесей.

РАСХОД КИСЛОТ ДЛЯ НИТРОВАНИЯ

Количество азотной кислоты в нитрующей смеси определяется теоретической потребностью ее на нитрование по стехио-

* Для случая проведения нитрования в аппаратах периодического действия. В аппаратах непрерывного действия процесс идет на составах, близких к отработанным.

метрическому уравнению реакции:

$$ArH + xHNO_3 \longrightarrow Ar(NO_2)_x + xH_2O$$

К найденному таким образом количеству азотной кислоты добавляют столько кислоты, сколько ее идет на окисление, испаряется и остается в отработанной кислоте (до 1%). Этот избыток обычно определяют для каждого конкретного случая опытным путем.

Иначе обстоит дело с определением расхода серной кислоты, необходимой для нитрования. Задача облегчается, если известен предельный фактор нитрующей активности, необходимый для получения определенной степени нитрования ароматического соединения.

Ниже приведены применяемые на практике значения фактора нитрующей активности и расход азотной кислоты при нитровании ароматических соединений:

	Ф	Расход HNO_3, % от теоретического количества
Бензол до мононитробензола	70	103—105
Мононитробензол до динитробензола . . .	80	110—115
Толуол до мононитротолуола	70	103—105
Мононитротолуол до динитротолуола . . .	82	110—115
Динитротолуол до тринитротолуола		
в трехстадийном способе	93	180—200
в многостадийном способе	87	170—180
Ксилол до динитроксилола	72	110—115
Динитроксилол до тринитроксилола . . .	90	150—160
Нафталин до мононитронафталина	61	103—105
Мононитронафталин до динитронафталина	72	130—140

Применение кислотных смесей с Ф выше необходимого для нитрования данного вещества приводит к повышенному расходу серной кислоты, а с малым Ф — к неполному использованию в этой смеси азотной кислоты.

Зная Ф, нетрудно для каждого конкретного случая определить количество серной кислоты, необходимое для нитрования. Обозначим через G_N количество (кг) азотной кислоты с концентрацией $N\%$ и через G_S количество (кг) серной кислоты с концентрацией $S\%$. В состав отработанной кислоты, полученной после нитрования, войдут: вся серная кислота G_S, вода, находящаяся в азотной кислоте

$$G_N - G_N \frac{N}{100} = \frac{G_N(100 - N)}{100}$$

и вода, выделяющаяся в процессе нитрования. Количество последней рассчитывают из стехиометрического уравнения реакции нитрования:

$$\underset{63}{ArH} + HNO_3 \longrightarrow Ar(NO_2) + \underset{18}{H_2O}$$

$$\frac{G_N N \cdot 18}{63 \cdot 100} = 0{,}286 G_N \frac{N}{100}$$

Таким образом, вес отработанной кислоты выразится как сумма

$$G_S + \frac{G_N(100-N)}{100} + \frac{0{,}286G_N N}{100} = G_S + G_N\frac{100-0{,}714N}{100}$$

Концентрация H_2SO_4 в отработанной кислоте Ф (в %) выразится как отношение серной кислоты (в виде моногидрата), взятой на нитрование ($G_S S/100$), к количеству отработанной кислоты

$$\Phi = \frac{G_S S \cdot 100}{100G_S + G_N(100-0{,}714N)}$$

откуда

$$G_S = \frac{\Phi G_N(100-0{,}714N)}{(S-\Phi)\cdot 100} = G_N\frac{100-0{,}714N}{100}\cdot\frac{\Phi}{S-\Phi}$$

Так как $G_N(100-0{,}714)/100$ есть количество воды, внесенное с азотной кислотой и выделенное при нитровании и его можно обозначить W, то

$$G_S = W\frac{\Phi}{S-\Phi}$$

При наличии окислительных процессов к количеству серной кислоты, подсчитанному по указанному способу, необходимо прибавить еще количество серной кислоты, которое пойдет на взаимодействие с окислами азота. Если 1% образующихся окислов азота связывает 2,58% H_2SO_4 (см. стр 140), а из каждого процента HNO_3, пошедшей на окисление, образуется 0,6% N_2O_3

$$\underset{\substack{2{,}63-76\\ 1-a}}{2HNO_3} \longrightarrow N_2O_3 + H_2O + O_2$$

$$a = \frac{76}{2\cdot 63} = 0{,}6$$

то 1% HNO_3, пошедшей на окисление, вызовет потерю $2{,}58\cdot 0{,}6 = 1{,}55\%$ H_2SO_4. Следовательно, к общему расходу серной кислоты нужно прибавить еще $1{,}55\ G_{N_1}$, где G_{N_1} — количество азотной кислоты, идущей на окисление (кг).

Пользуясь указанной формулой, можно легко подсчитать количество технической серной кислоты, необходимой для составления смеси. Из формулы видно, что расход серной кислоты в значительной степени определяется разностью между концентрацией H_2SO_4 в применяемой для нитрования серной кислоте S и концентрацией H_2SO_4 в отработанной кислоте Ф. Вследствие высоких Ф, особенно при нитровании динитросоединений, необходимо использовать для составления кислотной смеси серную кислоту максимальной концентрации (нередко содержащую свободный SO_3), однако даже при этом условии расход серной кислоты значительный, часто в несколько раз больше расхода азотной кислоты.

Из формулы видно также, что состав кислотной смеси может значительно меняться в зависимости от концентрации исходных кислот, применяемых для составления смеси. При максимальной концентрации исходных кислот расход серной кислоты максимальный, а процентное содержание азотной кислоты в кислотной смеси — наибольшее. Наоборот, при слабых исходных кислотах концентрация азотной кислоты в кислотных смесях наименьшая. У таких кислотных смесей одинаковой будет только предельная нитрующая активность, исходная же нитрующая активность будет различной. Исходная нитрующая активность у смесей с большим содержанием азотной кислоты больше и, следовательно, больше и скорость нитрования этими кислотами в начале процесса. Это имеет значение, однако, только для периодического процесса, в случае слива нитруемого соединения в кислотную смесь. Нитрование в аппаратах непрерывного действия, как правило (особенно для легконитруемых соединений), фактически проходит на кислотных смесях, близких к предельному составу.

При непрерывном нитровании в нитратор одновременно дозируются кислотная смесь и нитруемые соединения, часто со скоростью, близкой к скорости их взаимодействия. При таких условиях нитратор заполнен нитромассой, состоящей из нитропродукта и нитрующей смеси, по составу близкой к отработанной кислоте. Следовательно, для непрерывных процессов характеристика кислотных смесей по предельной нитрующей активности Ф будет наиболее правильной.

Из сказанного видно, что для непрерывных процессов снижение концентрации кислот, применяемых для составления смеси, не должно существенным образом отражаться на уменьшении скорости нитрования. В то же время составление кислотных смесей из слабых кислот часто бывает экономически выгодно. Оно позволяет, например, при многофазном нитровании использовать отработанные кислоты от высших ступеней нитрования для приготовления кислотных смесей для низших ступеней нитрования.

РАСЧЕТ КИСЛОТНЫХ СМЕСЕЙ

При синтезе нитросоединений чаще всего применяют серно-азотные и уксусно-азотные кислотные смеси. Для их приготовления обычно используют стандартные кислоты. При многоступенчатом нитровании обычно наряду со свежими кислотами для составления кислотных смесей употребляют отработанные кислоты.

Расчет кислотной смеси арифметическими методами, особенно при использовании трехкомпонентных исходных смесей, довольно сложен. Значительно проще решается эта задача аналитически и графически. Для расчета графическим методом необходимо располагать номограммами, пример такого расчета дан в работе [6]. Ниже приведен простой способ расчета кислотных смесей,

позволяющий определить количество исходных компонентов (до трех), требуемое для приготовления смеси заданного состава.

Метод составления балансовых уравнений. Необходимо приготовить G кг кислотной смеси, содержащей N% HNO_3, S% H_2SO_4 и W% воды из кислотных смесей I, II и III, содержащих S_1, S_2 и S_3% H_2SO_4, N_1, N_2 и N_3% HNO_3 и W_1, W_2 и W_3% H_2O соответственно. Предположим, что для решения поставленной задачи необходимо смешать x кг смеси I, y кг смеси II и z кг смеси III. В этом случае можно составить четыре независимых уравнения весового баланса:

$$x + y + z = G \qquad \text{(баланс по массе)}$$

$$xS_1 + yS_2 + zS_3 = G_1S \qquad \text{(баланс серной кислоты)}$$

$$xN_1 + yN_2 + zN_3 = GN \qquad \text{(баланс азотной кислоты)}$$

$$xW_1 + yW_2 + zW_3 = GW \qquad \text{(баланс воды)}$$

Совместное решение этой системы уравнений позволяет найти искомые величины. Аналогичным образом можно рассчитать уксусно-азотные и другие кислотные смеси.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ КИСЛОТНЫХ СМЕСЕЙ

При каждой кислотной станции завода взрывчатых веществ имеется установка для смешения кислот. Такая установка включает аппаратуру для отмеривания, смешения и хранения приготовленных смесей. Смеситель должен обеспечивать достаточное перемешивание и иметь охлаждающую поверхность для отвода тепла, выделяющегося при смешении кислот. При смешении серной кислоты с азотной можно допускать повышение температуры не выше 40 °С. Более высокая температура приводит к частичному испарению и разложению азотной кислоты. Высокая температура особенно опасна при применении отработанной кислоты, содержащей нитропродукт

Наиболее простой метод смешения — путем барботажа кислоты воздухом (рис. 22, *а*), однако он применяется лишь в исключительных случаях, так как барботеры чрезвычайно сильно корродируются и забиваются осадками минеральных солей, кроме того, в барботерах происходит выдувание HNO_3 и SO_3 из кислотной смеси, а также разбавление ее влагой воздуха.

Более распространено смешение кислот с помощью циркуляционного насоса; при этом смесь прогоняют через холодильник (рис. 22, *б*) Приготовленную смесь из смесителя передавливают сжатым воздухом через холодильник в хранилище или передают в хранилище тем же насосом.

Смешение кислот в аппаратах с мешалкой и при наличии соответствующей поверхности охлаждения внутри смесителя (например, змеевик или рубашка) является более производительным, а установка — более компактной (рис. 22, *в*), поэтому она применяется на всех заводах, где для нитрования используют заранее

приготовленные кислотные смеси. Скорость смешения почти целиком определяется теплотехническими данными аппарата, поэтому интенсификация процесса охлаждения в смесителе позволяет повысить производительность установки. Смесители необходимо снабжать вентиляционной установкой местного типа, так как над нитросмесью имеется газовая фаза, содержащая окислы азота.

В связи с агрессивностью кислот большое значение при периодическом смешении имеет порядок подачи компонентов в смеси-

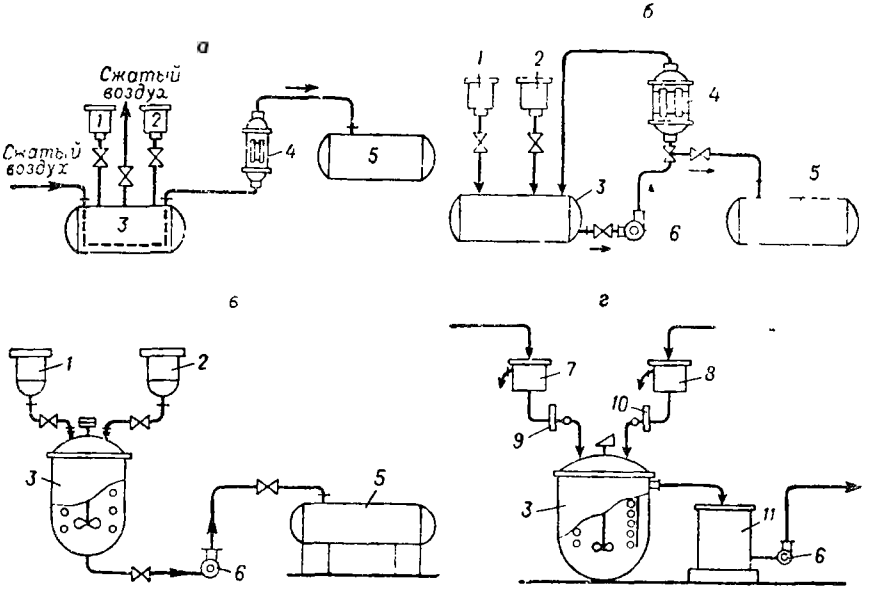


Рис. 22 Схема смешения кислот.

а — сжатым воздухом, *б* — циркуляцией: *в* — механическим способом, *г* — непрерывным способом *1, 2* — мерник, *3* — смеситель, *4* — теплообменник, *5* — хранилище; *6* — насос; *7, 8* — напорный бак *9, 10* — дозатор *11* — приемник.

тель Если смеситель изготовлен из обычной стали, кислоты должны сливаться в следующем порядке: 1) концентрированная серная кислота (олеум или купоросное масло), 2) азотная кислота, 3) вода. Если смеситель изготовлен из хромоникелевой стали, то порядок слива компонентов иной. 1) азотная кислота, 2) концентрированная серная кислота, 3) вода

Периодическое смешение кислот обычно проводится лишь в тех случаях, когда требуется очень большая точность в составе кислотной смеси при сравнительно небольшом ее расходе Однако громоздкость установок зачастую заставляет отказываться от периодического смешения и переходить на непрерывное.

Смешение кислот в аппаратах непрерывного действия проводится по схеме, изображенной на рис 22, *г*, согласно которой компоненты из напорных баков *7* и *8* через дозаторы *9* и *10* самотеком

непрерывно подаются в смеситель *3*. Готовая смесь вытекает в приемный бак *11* и затем непрерывно откачивается в хранилище центробежным насосом *6*. Производительность установок непрерывного смешения резко возрастает и лимитируется лишь возможностью отвода выделяющегося тепла, поэтому температуру в смесителе обычно поддерживают не выше 50 °С. Слив компонентов при непрерывном смешении практически одновременный, но при пуске установки, чтобы избежать коррозии, следует придерживаться того же порядка слива, что при периодическом процессе.

ПЕРЕРАБОТКА ОТРАБОТАННЫХ КИСЛОТ

Денитрация отработанных кислот

Денитрация — это переработка отработанной кислоты для извлечения из нее окислов азота и азотной кислоты, превращаемых в абсорбционной системе в слабую азотную кислоту. Дальнейшая обработка полученной денитрованной серной кислоты в мастерской концентрирования дает возможность получить серную кислоту, пригодную для повторного использования при нитровании. Таким образом, установка денитрации в комплексе с концентрационной установкой дает возможность создать замкнутый цикл использования серной кислоты как среды для нитрования и вернуть на нитрование в виде слабой азотной кислоты окислы азота и азотную кислоту, содержащиеся в отработанной кислоте.

Для успешного и безопасного проведения процесса денитрации отработанная кислота должна отвечать специальным требованиям, в частности по содержанию нитропродуктов и концентрации серной кислоты. Присутствие нитропродуктов в отработанной кислоте нежелательно, так как они отгоняются в денитрационной колонне и, попадая в аппараты абсорбционной системы, загрязняют получаемую азотную кислоту продуктами осмоления, а также могут дать с HNO_3 взрывоопасную смесь.

Содержание нитропродуктов в денитруемой кислоте не должно превышать 1%, причем нитропродукт допускается только в виде мононитропроизводного. Наличие в кислоте полинитропроизводных может сделать процесс взрывоопасным. Однако и мононитропроизводное в процессе денитрации может пронитроваться до ди- и особенно взрывоопасного тринитропроизводного, что должно всегда учитываться. Для максимального извлечения нитропродукта отработанная кислота до поступления на денитрацию подвергается частичному разбавлению водой (для снижения растворимости нитросоединений) и длительному отстаиванию.

Отработанные кислоты, содержащие в качестве примесей полинитропроизводные (от производства тетрила и пикриновой кислоты), должны быть подвергнуты специальной очистке во избежание осаждения возгоняющихся нитропродуктов в верхних частях холодильника и возможного вследствие этого взрыва. Обычно

из подобных отработанных кислот полинитросоединения извлекаются экстракцией с помощью органических растворителей.

Как уже указывалось, денитрация есть процесс извлечения из массы разбавленной серной кислоты остатков азотной кислоты и окислов азота, связанных в нитрозилсерную кислоту $HNSO_5$. Нитрозилсерная кислота — соединение само по себе непрочное, ее кристаллы быстро разлагаются при нагревании, но растворы нитрозилсерной кислоты в серной кислоте концентрации 75% и выше очень прочны. При снижении концентрации серной кислоты до 70% разложение нитрозилсерной кислоты происходит достаточно быстро:

$$2HNSO_5 + H_2O \rightleftarrows 2H_2SO_4 + N_2O_3$$

Увеличению скорости разложения также способствует повышение температуры и наличие азотной кислоты, которая образуется по реакции:

$$HNO_3 + HNSO_5 \rightleftarrows H_2SO_4 + 2NO_2$$

Однако концентрация серной кислоты в отработанной кислоте является главным фактором, определяющим скорость денитрации: с повышением концентрации серной кислоты в отработанной кислоте скорость процесса падает, и наоборот

Оптимальной концентрацией отработанной кислоты для денитрации является 69—70% H_2SO_4. При более низкой концентрации получается слишком слабая денитрованная кислота, повышение же концентрации выше 70% снижает мощность денитрационной колонны.

Таким образом, для полного выделения азотной кислоты и окислов азота из смеси с серной кислотой требуется разведение последней до 68—69% и затем нагревание до температуры, обеспечивающей полное удаление летучих компонентов. Получающиеся при этом пары азотной кислоты концентрируются в жидкость, в которой абсорбируются окислы азота. Окончательное превращение окислов азота в азотную кислоту происходит в абсорбционной установке с участием кислорода воздуха и воды, орошающей абсорберы.

Процесс денитрации отработанной кислоты чаще всего проводят в денитрационной колонне, снабженной конденсаторами для охлаждения нитрозных газов и абсорбционной установкой для поглощения их с последующим превращением в азотную кислоту. Денитрационная система (рис. 23) состоит из колонны для денитрации, конденсатора, из которого нитропродукт вместе со слабой азотной кислотой стекает в сепаратор, где и отделяется, а азотная кислота стекает в приемник и оттуда центробежным насосом передается на концентрирование. Отработанная кислота из отстойной колонны центробежным насосом подается в напорный мерник и оттуда стекает в колонну, в которую через патрубок подается острый пар. Денитрованная кислота стекает из колонны через гидравлический затвор в приемник, из которого центробежным

насосом передается на концентрирование. Приемник кислот снабжен змеевиками, куда подается вода для охлаждения.

Денитрационная колонна выполнена из кислотоупорной стали, футерованной внутри кислотоупорными плитками и заполненной насадкой. В последние годы распространение получили колонны, собранные из 12—14 отдельных царг из кремнистого термосилида, которые монтируются на фундаменте из кислотоупорного чугуна. Между царгами закреплены тарелки с центральным отверстием, имеющим борт, неплотно прикрытый колпаком, щели оставлены для прохода газа. Сверху колонна закрыта полусферической крышкой со штуцером для отвода нитрозных газов.

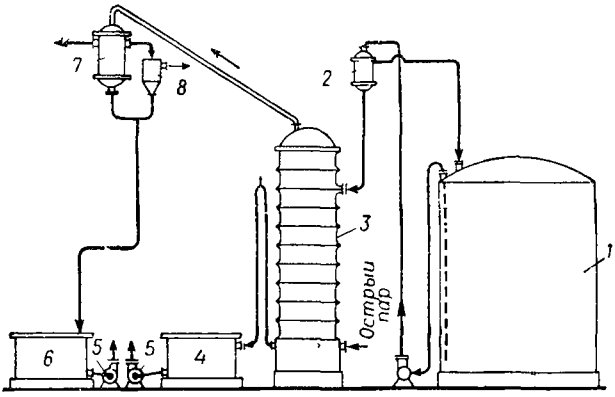


Рис. 23. Схема денитрационной системы:
1 — отстойная колонна, *2* — мерник, *3* — колонна для денитрации, *4* — приемник серной кислоты, *5* — насосы; *6* — приемник азотной кислоты; *7* — конденсатор; *8* — сепаратор

Отработанная кислота поступает в верхнюю часть колонны и через распределитель в виде струй, орошая насадку, проходит через щели между колпаком и стекает вниз навстречу насыщенному или перегретому пару (с температурой 250 °С), подаваемому в нижнюю часть колонны.

Химические процессы, проходящие при денитрации, описаны ниже. Поступающая в колонну отработанная кислота нагревается, и находящаяся в ней азотная кислота целиком разлагается по уравнению:

$$HNO_3 + HOSO_2ONO \rightleftharpoons H_2SO_4 + 2NO_2$$

Оставшаяся нитрозилсерная кислота разлагается по мере продвижения через колонну под действием пара:

$$2HOSO_2ONO + H_2O \rightleftharpoons 2H_2SO_4 + NO + NO_2$$

$$HOSO_2ONO + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_4 + HNO_2$$

Образующаяся азотистая кислота также нестойка:

$$2HNO_2 \longrightarrow NO + NO_2 + H_2O$$

$$3HNO_2 \longrightarrow 2NO + HNO_3 + H_2O$$

Полученные в результате разложения азотная кислота и окислы азота, а также растворенный в отработанной кислоте нитропродукт отгоняют острым паром из колонны в холодильник. Нитропродукт, азотная кислота и водяной пар конденсируются в холодильнике, а остальные газы направляют в абсорбционную установку. Денитрованная отработанная кислота, содержащая 67—70% H_2SO_4, выходит из нижней части колонны через гидравлический затвор в охлаждаемый сборник. Продукты, выделяющиеся на денитрационной установке — слабая азотная и слабая серная кислоты, — идут на концентрирование.

Концентрирование денитрованных кислот

Полученную после денитрации серную кислоту концентрируют топочными газами, которые продувают с помощью барботажных труб через две или три камеры с кислотой. Возможно

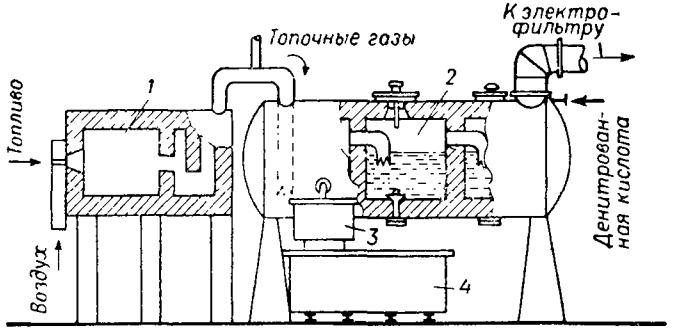


Рис 24. Схема агрегата для концентрирования серной кислоты.

1 — топка, *2* — концентратор, *3* — холодильник, *4* — сборник.

прямоточное или противоточное движение газов и кислоты. Топочные газы с температурой 650—1000 °С получают в выносной топке сжиганием мазута или газа.

Денитрованная кислота, поступающая на концентрирование, должна содержать не менее 65% H_2SO_4, не более 0,05% N_2O_3 и не более 0,5% нитропродукта.

Агрегат для концентрирования барабанного типа (рис. 24) состоит из топки, концентратора и электрофильтра для улавливания тумана серной кислоты, сборника упариваемой кислоты, холодильника и сборника упаренной кислоты. Топка и концентратор смонтированы на высоких фундаментах, обеспечивающих самотек кислоты из аппарата в холодильник, а затем в сборник купоросного масла.

Топка сделана из огнеупорного кирпича и заключена в стальной кожух, обложенный внутри листовым асбестом. Она разделена решетчатой перегородкой на камеры сгорания топлива и смешения

греющих газов со вторичным воздухом. Необходимый для горения воздух, а также вторичный воздух подают в топку под напором, обеспечивающим барботирование греющих газов через слой кислоты в камерах концентратора

Концентратор представляет собой горизонтальный сварной цилиндр из котельного железа, выложенный внутри двумя слоями асбестового картона, а по асбесту — листовым свинцом и футерованный андезитовым камнем на андезитовой замазке. Барабан разделен внутри перегородкой на две или три камеры в зависимости от нужной крепости снимаемого с установки купоросного масла.

Двухкамерный концентратор обеспечивает крепость купоросного масла 92—93% H_2SO_4, трехкамерный 95—96% H_2SO_4. У трехкамерного концентратора три барботажных трубы, а не две, как в двухкамерном концентраторе, и топка увеличена. Концентратор имеет электрофильтр, футерованный внутри андезитом и покрытый графитоугольными или термосилидовыми плитками. В каждой трубе подвешен коронирующий электрод. Газы, получаемые при сжигании в топке жидкого или газового топлива, имеют температуру 650—1000 °С и поступают под напором последовательно в первую, вторую и третью камеры концентратора, откуда попадают в электрофильтр, а затем в атмосферу.

Денитрованная горячая кислота по кислотопроводу из денитрационной колонны непрерывно самотеком поступает в напорный бак и оттуда вместе с кислотой, осажденной в электрофильтре, — в концентратор, а затем, идя навстречу греющим газам, проходит камеры упаривания с температурой 220—250 °С и поступает в холодильник. Из холодильника купоросное масло выходит с температурой 45 °С и идет в сборник.

Полученное в результате денитрации и концентрирования купоросное масло либо используется вновь для составления нитрующих смесей, либо идет для получения олеума, очистки продуктов, перегонки нефти, приготовления удобрений и других целей.

Поглощение окислов азота

Одним из важных элементов кислотного хозяйства завода взрывчатых веществ являются абсорбционные установки для поглощения окислов азота, выделяющихся при денитрации отработанных кислот и из нитрационных аппаратов. Поглощение окислов азота преследует две цели: охрану труда, т. е обезвреживание атмосферы в рабочем помещении, и устранение потерь ценных продуктов (NO, NO_2, HNO_3).

Удовлетворительное поглощение окислов азота достигается при наличии двух башен поглощения. Увеличение числа башен обеспечивает более полное поглощение окислов азота. Смесь газов, содержащая окислы азота, при помощи вентилятора нагнетается в абсорбционную колонну, наполненную кольцами Рашига и орошаемую водой, которая поступает в нее из дозирующего напорного

бака или водопровода В первой колонне происходит окисление NO в NO_2 Последний, реагируя с орошающей водой, дает азотную кислоту Азотная кислота стекает в сборник и оттуда передается на кислотную станцию насосом Газы, выходящие из первой колонны, направляют в следующую колонну для вторичного поглощения, устроенную так же, как и первая, где они орошаются серной кислотой, поступающей из напорного бака Образующаяся в колонне нитрозилсерная кислота стекает в приемник, откуда перекачивается в цех денитрации и частично обратно, в напорный бак. На рис 2 показан один из вариантов трехколонной абсорбционной установки Первая колонна орошается слабой азотной кислотой, вторая — водой и третья — известковой водой, подаваемыми из напорных баков

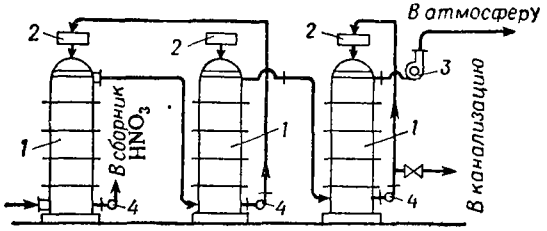


Рис 25 Схема установки для поглощения окислов азота:

1 — абсорбционные колонны, *2* — напорные баки *3* — вентилятор· *4* — насосы

Подобные абсорбционные установки имеются и при нитрационных мастерских, так как из нитраторов при их работе выделяется, как правило, значительное количество окислов азота, паров азотной кислоты и в некоторых случаях также паров нитропродукта Газы засасываются из аппаратов в газоход и направляются в абсорбционную установку Для улавливания паров азотной кислоты и нитропродукта газы пропускают через холодильник, из которого конденсат стекает в специальный бачок, откуда его перегоняют в хранилище слабой азотной кислоты.

Более подробно о поглощении окислов азота см в работе [7].

ЛИТЕРАТУРА

1 Urbanski T, Chemistry and Technology of Explosives, v I, Warszawa, 1964
2 Valev V H, Manlev J J, J Chem Soc, **83**, 1015 (1903)
3 Stern S A, Mullhaupt J T, Kay W B Chem Revs, **60**, 185 (1960)
4 Tomlinson W R (Jr), Groggins J K and P R, Chem Eng **57**, № 12 131 (1950)
5 Горст А Г, Химия и технология нитросоединений Оборонгиз 1940, стр 78, 84
6 Орлова Е Ю Химия и технология бризантных взрывчатых веществ Оборонгиз 1960 стр 73
Атрощенко В И, Каргин С И, Технология азотной кислоты, Госхимиздат, 1962

ГЛАВА 6

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ОСНОВНЫХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ АРОМАТИЧЕСКОГО РЯДА

ТРИНИТРОТОЛУОЛ И ДРУГИЕ НИТРОПРОИЗВОДНЫЕ ТОЛУОЛА

Тринитротолуол (тротил, тол, ТНТ) получают нитрованием толуола Известны шесть изомеров тринитротолуола *, имеющих общую формулу $C_6H_2(NO_2)_3CH_3$, но отличающихся положением нитрогрупп в бензольном ядре, а вследствие этого и физико-химическими свойствами Применяемый в практике тротил состоит в основном из симметричного (2,4,6-), или α-изомера тринитротолуола

Тротил впервые был получен в 1863 г. [1], а введен для снаряжения боеприпасов в начале XX в, и уже в первую мировую войну занял первое место среди других взрывчатых веществ Особенно больших размеров производство его достигло во время второй мировой войны.

Годовой выпуск тротила (в т) приведен ниже:

	1905 г	1918 г	Вторая мировая война
Германия	118	49 560	189 131 (1943 г)
Англия	—	60 000	180 000 (1939 г.)
США	—	—	Более 1 000 000 (1945 г.)

Производительность отдельных заводов, изготовлявших тротил, составляла до 40 тыс. т в год.

Во время второй мировой войны тротил являлся основным бризантным взрывчатым веществом Если в первую мировую войну наряду с тротилом применялись в значительных количествах и другие нитропроизводные ароматических соединений, то во вторую мировую войну исключительное применение имел тротил или смеси на его основе (амматолы, сплавы тротила с гексогеном и др.). Так, продукция германских военных заводов в среднем за месяц войны составляла (в т)·

Тротил	21 000
Пикриновая кислота	850
Гексоген	700
Аммиачная селитра	18 000

В настоящее время тротил продолжает быть важным взрывчатым веществом. Его широко применяют также для производства

---

* Если не учитывать нитротолуолы с группой NO_2 в боковой цепи, например и нитрофенилдинитрометан, полученный в 1940 г. [2]

промышленных взрывчатых веществ, потребление которых достигает сотен тысяч тонн в год.

Главное преимущество тротила состоит в том, что, являясь достаточно сильным бризантным взрывчатым веществом, он обладает сравнительно малой чувствительностью к механическим воздействиям, это позволяет применять его для снаряжения всех видов боеприпасов, в том числе и бронебойных снарядов.

Для производства тротила имеется большая сырьевая база — ароматический углеводород толуол и синтетические азотная и серная кислоты. Благодаря высокой химической стойкости химические и взрывчатые свойства тротила сохраняются даже при длительном (десятки лет) хранении. Ограниченная же реакционная способность позволяет приготовлять на его основе ряд других взрывчатых веществ, например различные смеси и сплавы с гексогеном, смеси с аммиачной селитрой. Это улучшает баланс взрывчатых веществ — обстоятельство исключительно важное в военное время.

Химия процессов получения, свойства и области применения тротила и полупродуктов его синтеза

Исходным материалом для приготовления тротила являются толуол, азотная и серная кислоты

Чистый толуол $C_6H_5CH_3$ представляет собой бесцветную, сильно преломляющую свет прозрачную жидкость Температура плавления его —95 °С, температура кипения 110,6 °С, плотность $\rho_4^{20} = 0{,}867$, давление паров при 20 °С 22 и при 50 °С 93,5 мм рт. ст., $n_D^{20} = 1{,}49613$.

Толуол легко воспламеняется и горит коптящим пламенем. Он служит прекрасным растворителем для органических веществ, сам хорошо растворяется в спирте, эфире и других растворителях. В химическом отношении толуол — высокореакционноспособное вещество. Атомы водорода в бензольном ядре толуола легко замещаются различными группами или атомами (NO_2, SO_3H, OH, I, Cl и др.). При действии окислителей боковая цепь окисляется в карбоксильную группу. С пикриновой кислотой толуол дает пикрат — кристаллы желтого цвета с т. пл 88,2 °С.

Природными источниками толуола являются каменный уголь и нефть. Сырой бензол, получаемый на коксохимических заводах при извлечении ароматических углеводородов из коксового газа, содержит 11—22% толуола. Этот источник получения толуола являлся основным до конца сороковых годов. В послевоенные годы бурное развитие нефтехимии, и в первую очередь каталитического крекинга и риформинга, значительно расширило сырьевую базу для получения толуола. Уже к 1961 г. доля толуола, получаемого из каменного угля, в США составляла всего 10%, а производственные мощности по получению нефтехимического толуола превысили 1,3 млн. т [3].

Резкое увеличение мощностей по производству толуола, с одной стороны, и сокращение его использования в качестве добавок к моторному топливу, с другой, вызвали существенное изменение конъюнктуры на мировом рынке, производство толуола превысило потребность в нем.

В связи с этим синтетические методы получения толуола из бензола и метилового спирта, бензола и хлористого метила, бензола и дихлорэтана, имевшие известное применение в период второй мировой войны в Германии и других странах, в настоящее время потеряли практическое значение. Более того, значительную часть толуола сейчас используют для получения бензола, ксилолов, фенола и ряда других соединений.

Толуол, полученный из природных источников или путем переработки нефти не является химически чистым продуктом В каменноугольном толуоле содержатся парафиновые и олефиновые углеводороды, температуры кипения которых близки к температуре кипения толуола Количество примесей достигает 4—5%. Кроме парафинов в толуоле содержится около 1—1,5% бензола, 0,5—1% ксилола и незначительное количество фенолов и пиридиновых оснований В природном нефтяном и пирогенетическом толуоле, не подвергшемся специальной очистке, содержатся бензины, количество которых иногда достигает 10—15%.

Нитрование загрязненного толуола приводит к получению загрязненного нитросоединения, а также к повышенному расходу азотной кислоты на окисление некоторых примесей (парафинов, фенолов) [4] Однако в Германии и Англии считали, что отделять подобные примеси выгоднее после превращения толуола в мононитросоединение. Так как температура кипения последнего более чем на 100 °С выше температуры кипения примесей, то отгонка их значительно облегчается [5].

Наиболее нежелательные примеси — бензол и особенно ксилол, которые снижают температуру затвердевания полученного тротила-сырца

Бензины и непредельные углеводороды также являются вредной примесью толуола В процессе нитрования они окисляются, что, помимо необходимости увеличения расхода азотной кислоты, приводит к разбавлению нитрующей смеси водой, выделенной при окислении.

Таким образом, состав толуола оказывает существенное влияние на качество тротила, расход сырья и производительность установок. Поэтому в толуоле, идущем на нитрование, содержание примесей ограничивают.

Широкое использование новых методов переработки нефтепродуктов для получения ароматических углеводородов сопровождалось усовершенствованием методов их очистки. Гидроочистка освобождает толуол от непредельных и серусодержащих соединений, новые экстрагенты (водный диэтиленгликоль, сульфолан, диметилсульфоксид и др.) отделяют парафиновые углеводороды. Толуол, полученный каталитическим риформингом, содержит лишь незначительное количество загрязнений. Все это привело к улучшению качества толуола и позволило ввести в практику массового производства специальный сорт толуола для нитрования с минимальным содержанием примесей.

Использование высококачественного толуола позволяет получать качественный тринитротолуол при значительно меньшем рас-

ходе азотной кислоты на нитрование, кроме того, уменьшается степень опасности производства

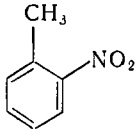
При нитровании толуола последовательно образуются в разных соотношениях моно-, ди- и тринитротолуолы, степень нитрования определяется концентрацией кислот.

Мононитротолуол

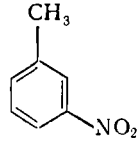
Мононитротолуолы (МНТ) получают при нитровании толуола азотной кислотой или серно-азотной кислотной смесью по уравнению:

$$CH_3C_6H_5 + HNO_3 \longrightarrow CH_3C_6H_4(NO_2) + H_2O$$

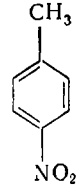
В результате этой реакции образуется смесь трех изомеров мононитротолуола — орто-, мета- и пара-:



о МНТ



м МНТ



п МНТ

Впервые мононитротолуол получен в 1838 г [6] действием на толуол азотной кислоты. В 1841 г [7] мононитротолуол был получен вторично, при этом была установлена температура его кипения (225 °С) и плотность при 16 °С (1,18)

Свойства мононитротолуола. Физические свойства изомеров мононитротолуола [8] приведены ниже:

	о-МНТ	*м*-МНТ	*п*-МНТ
Температура затвердевания, °С	—9,27 (метастабильная модификация) —3,17 (стабильная модификация)	16,1	51,6
Температура кипения при 760 мм рт. ст., °С	221,7	232,7	238,5
Плотность ρ_4^{20}	1,163	1,168	1,120 (54 °С)
Цвет и агрегатное состояние при комнатной температуре	Маслянистая жидкость соломенно-желтого цвета	Жидкость светло-желтого цвета	Бесцветные кристаллы ромбической системы

Технический мононитротолуол представляет собой жидкость от светло-желтого до красно-коричневого цвета (в зависимости от вида примесей). Окраску мононитротолуола объясняют наличием нитрокрезолов [8]. В техническом мононитротолуоле были найдены 3,5-динитро-*п*-крезол и 3,5-динитро-*о*-крезол [8, 9], а также нитропроизводные фенола и оксибензойной кислоты [10]. Его плотность

изменяется с температурой и составляет при 20, 40 и 60 °С соответственно 1,162, 1,143 и 1,125.

Изомерный состав (в %) мононитротолуола, получаемого нитрованием толуола серно-азотной кислотной смесью, в зависимости от температуры нитрования приведен ниже [8, 11, 12]:

	п-МНТ	*о*-МНТ	*м* МНТ
60 °С	35,3	59,6	5,1
30—50 °С	36,1	59,2	4,7
20 °С	36,5—37,3	59,1—59,5	4,1—4,2
0 °С	38,1	58,0	3,9
—30 °С	39,3	57,2	3,5

Температура нитрования влияет на количественные соотношения образующихся изомеров мононитротолуола. При ее повышении количество мета- и орто-изомеров несколько увеличивается, а пара-изомера — падает [13].

Несмотря на значительное содержание пара-изомера, имеющего температуру затвердевания 51,6 °С, технический мононитротолуол представляет собой жидкость, полностью замерзающую лишь при —16 °С, хотя пара-изомер начинает вымораживаться около 0 °С. Этим свойством пользуются в технике для разделения мононитротолуолов. Вначале вымораживают пара-изомер, а затем орто-изомер отгоняют от мета-изомера под вакуумом, используя сравнительно большую разницу в температурах кипения между ними.

Изомерный состав мононитротолуола можно определить потенциометрически [14], калориметрически [15], спектрофотометрическая [16, 17] и хроматографически [18, 19]

Мононитротолуол почти нерастворим в воде и хорошо растворяется в органических растворителях, а также в концентрированной серной кислоте:

Концентрация H_2SO_4, %	50	75	80	83	88	96
Растворимость, вес. %						
при 20 °С	0,04	0,50	1,56	2,73	19,5	32,2
при 50 °С	0,08	0,81	2,09	12,28	20,14	33,90

Термохимические свойства отдельных изомеров мононитротолуола приведены ниже [20]:

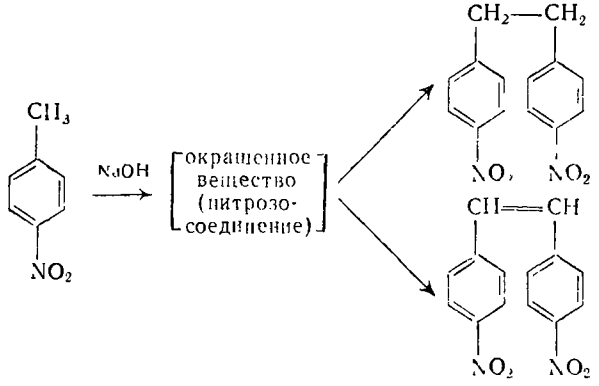
	о МНТ	*м* МНТ	*п*-МНТ
Теплота сгорания при постоянном объеме, ккал/моль	897,0	892 9	888,6
Теплота образования, ккал/моль	+2,0	+6,1	+10,4

Согласно этим данным теплота реакции нитрования толуола (в ккал/моль):

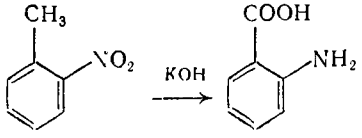
В орто-положение	25 3
В мета-положение	29,1
В пара-положение	33,7

Химические свойства мононитротолуола определяются наличием в нем метильной группы, сообщающей значительную ре-

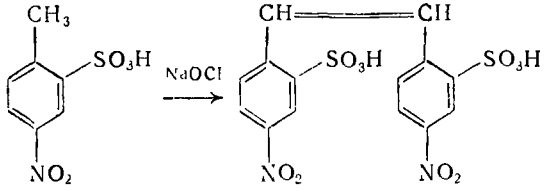
ционную способность (механизм активирования метильной группы в нитротолуолах приведен в работе [21]). Пара- и орто-нитротолуолы взаимодействуют даже со слабыми растворами щелочей, давая нитропроизводные дибензила и стильбена [22, 23]. Возникающую при этом интенсивную окраску реакционной массы объясняют [23, 24] образованием нитрозосоединений, которые затем окисляются кислородом воздуха до нитросоединений:



При сплавлении с КОН происходит окисление метильной группы с одновременным восстановлением нитрогруппы.



При обработке сульфопроизводного *п*-нитротолуола NaOCl образуется нитростильбенсульфокислота:



Это ценный промежуточный продукт в производстве красителей

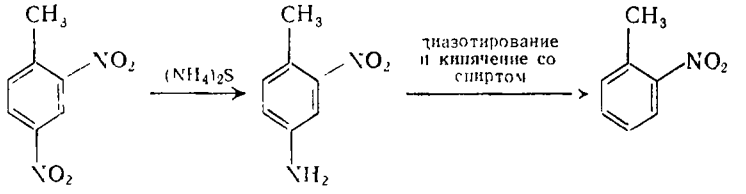
В работе [25] показано, что поведение о-нитротолуола и его производных существенно отличается от поведения *м*- и *п*-нитротолуолов В первом случае пиролиз приводит к образованию антраниловой кислоты, во втором — к образованию двуокиси азота и арильных радикалов

Мононитротолуол не является взрывчатым веществом, он находит некоторое применение в качестве флегматизатора взрывчатых

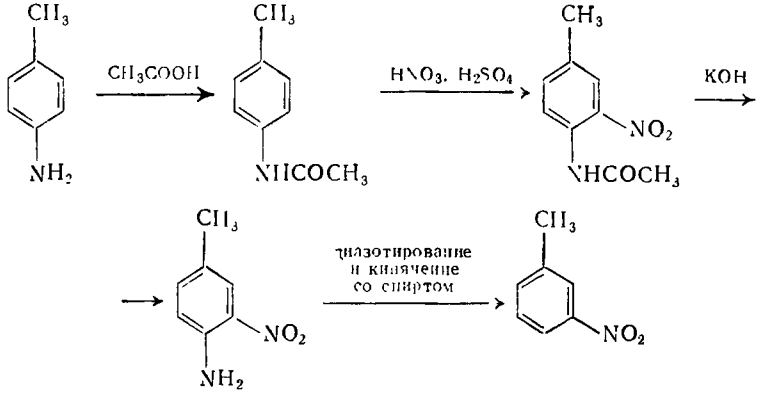
веществ, обладающих повышенной чувствительностью. Значительное количество мононитротолуола потребляется для производства толуидина, используемого при синтезе некоторых красителей.

Приготовление чистых изомеров мононитротолуола. *п* Нитротолуол получают из технического мононитротолуола путем вымораживания его из смеси изомеров Оставшиеся в этой смеси о- и *м* нитротолуолы могут быть выделены вакуумной дистилляцией Однако получить таким образом изомеры высокой степени чистоты очень трудно, и поэтому нередко их получают косвенным путем:

о-нитротолуол из 2,4-динитротолуола [26]



м нитротолуол из *п*-толуидина



Динитротолуол

Динитротолуол получается нитрованием мононитротолуола серно-азотной кислотной смесью по уравнению:

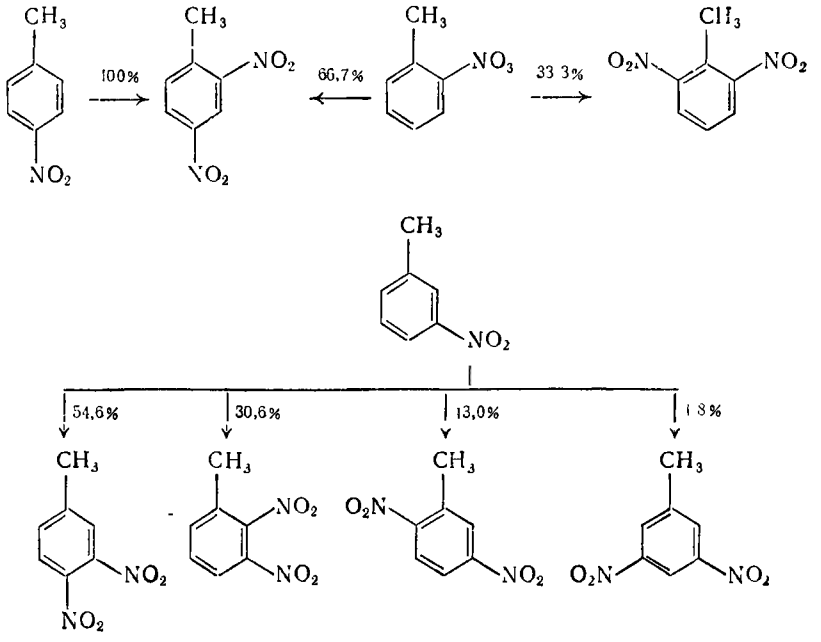
$$CH_3C_6H_4(NO_2) + HNO_3 \longrightarrow CH_3C_6H_3(NO_2)_2 + H_2O$$

При нитровании технического мононитротолуола, представляющего собой смесь трех изомеров, получается технический динитротолуол, состоящий из смеси шести изомеров. Состав технического динитротолуола по де Белю (в %) [8]:

2,4-Динитротолуол . . .	75,6	2,3-Динитротолуол . . .	1,44
2,6-Динитротолуол . . .	19,7	3,6-Динитротолуол . . .	0,61
3,4-Динитротолуол . . .	2,57	3,5-Динитротолуол . . .	0,08

При нитровании каждого из изомеров мононитротолуола получаются следующие количества изомеров динитротолуола [8, 12,

27—31]:



Разделение и определение изомеров моно- и динитротолуолов методом газожидкостной хроматографии дано в работе [18] Описаны также методики разделения и термического анализа 2,4- и 2,6-динитротолуолов [32] и получения чистых 2,3-, 2,5-, 3,4-, 2,6-динитротолуолов [33].

Свойства динитротолуола. Физические свойства изомеров динитротолуола приведены ниже [8, 34]:

Изомер	2,4-	2,6-	3,4-	2,3-	3,6 (2,5)-	3,5-
Температура затвердевания, °С						
согласно работе [8] . .	69,95	65,1	58,5	59,23	50,25	92
» » [34]	71	65,5	60	63	52,5	911
Температура кипения, °С	При обычном давлении кипят с разложением до 300 °С					

Технический динитротолуол, состоящий главным образом из изомеров 2,4- и 2,6-, представляет собой кристаллическое вещество желтого цвета с температурой затвердевания 50—54 °С и со значительными включениями маслянистых примесей (сплав из изомеров динитротолуола). Плотность его при 71 °С 1,32.

Динитротолуол в органических растворителях растворяется лучше тринитротолуола, растворимость его в воде ничтожна.

Растворимость динитротолуола в серной кислоте возрастает с повышением ее концентрации (табл. 3).

Таблица 3

Растворимость технического динитротолуола в серной кислоте различной концентрации (г/100 г кислоты)

Концентрация H_2SO_4, %	Температура, °С						
	20	40	50	60	70	80	100
80,0	1,2	—	2,5	—	3,8	—	—
83,6	—	3,6	4,7	5,8	6,3	6,4	6,9
88,7	6,1	10 0	12,8	18,3	—	—	—
90,0	8,5	—	16,8	—	20,0	—	—
93,0	—	26,4	33,8	53,1	58,3	59,3	62,4
99,8	—	72,6	144	337	1121	1191	1360

Резкое повышение растворимости динитротолуола в серной кислоте концентрации близкой к 100% происходит, по-видимому, вследствие взаимодействия ДНТ с H_2SO_4.

$$CH_3C_6H_3(NO_2)_2 + H_2SO_4 \rightleftharpoons [CH_3C_6H_3(NO_2)(NOOH)]^+ + HSO_4$$

Данные по температурам затвердевания сплавов 2,4-динитротолуола с *п*-нитротолуолом см. в работе [35], а показатели преломления сплавов *п*-нитротолуола, 2,4 динитротолуола и 2,4,6-тринитротолуола — в работе [36] Диаграммы плавкости смесей 2,4-динитротолуола с 1,3,5-тринитробензолом см. в работе [37]

Описан калориметрический метод определения следов тринитротолуола в динитротолуоле, основанный на цветной реакции с аммиаком в ацетоне [38] Инфракрасный спектр 2,3-, 2,5-, 3,4-динитротолуолов имеет асимметричные дуплеты 1535—1549; 1535—1547, 1521—1549, симметричные дуплеты 1318—1376, 1350, 1346—1367; C—N-дуплет 853—923, 901 и 847—920 $см^{-1}$ KBr [39]

Термохимические свойства отдельных изомеров динитротолуола приведены ниже [34].

Изомер	2,4-	2,6-	2,3-	2,5-	3,4-	3,5-
Теплота сгорания при постоянном объеме, ккал/моль	853,7	895,2	860,5	856,1	860,8	853,9
Теплота образования, ккал/моль	31,3	29,6	24,3	28,7	21,0	30,9

Таблица 4

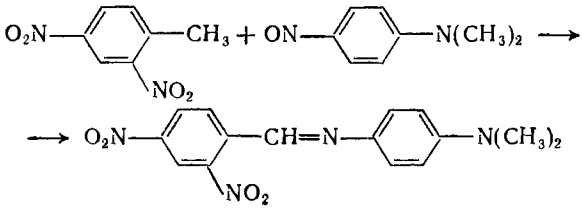
Теплота нитрования изомеров мононитротолуола

Исходный продукт	Продукт нитрования	Теплота реакции, ккал/моль
о-Нитротолуол	2,4-Динитротолуол	29,7
	2,6-Динитротолуол	28,2
п-Нитротолуол	2,4-Динитротолуол	21,3
м-Нитротолуол	2,3-Динитротолуол	18,8
	3,4-Динитротолуол	18,5
	3,6-Динитротолуол	23,2
	3,5-Динитротолуол	25,4

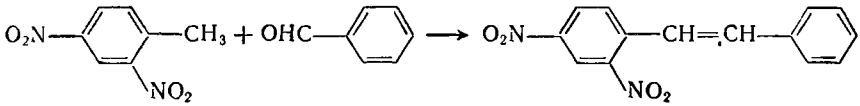
В табл. 4 дана теплота нитрования мононитротолуола до динитротолуола.

Удельная теплоемкость технического динитротолуола 0,33 ккал/(кг·град).

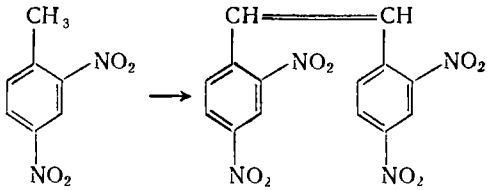
Химические свойства динитротолуола обусловлены значительным влиянием двух нитрогрупп на метильную группу, благодаря чему последняя способна замещать атомы водорода на другие группы, например при взаимодействии с *п*-нитрозодиметиланилином



или с бензальдегидом

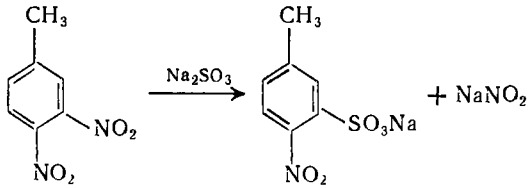


Под действием щелочи динитротолуол образует производные стильбена, особенно если присутствует окисляющий агент (кислород воздуха, NaOCl):



При действии на ацетоновый раствор 2,4-динитротолуола 10%-ного раствора КОН появляется голубое окрашивание (реакция Яновского), 2,6-изомер такой окраски не дает.

Динитротолуолы, полученные из *м*-нитротолуола, взаимодействуют с сульфитом натрия, образуя натриевые соли нитросульфокислоты:



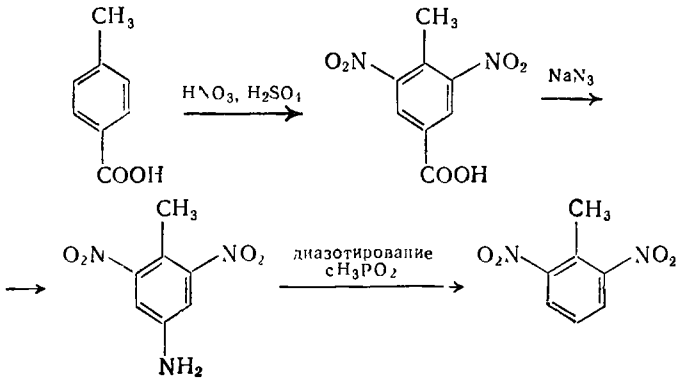
Динитротолуолы способны к образованию молекулярных комплексов с ароматическими углеводородами и аминами. Температуры плавления (в °С) молекулярных комплексов изомеров динитротолуола с нафталином и аминами (в молекулярном соотношении 1 : 1) приведены ниже:

2,4-ДНТ с нафталином	59
3,5-ДНТ с нафталином	63,2
2,4-ДНТ с аценафтеном	61
3,5-ДНТ с аценафтеном	94
3,5-ДНТ с анилином	46,5
3,5-ДНТ с β-нафтиламином	53
2,4-ДНТ с α-нафтиламином	107,8
3,5-ДНТ с α-нафтиламином	62

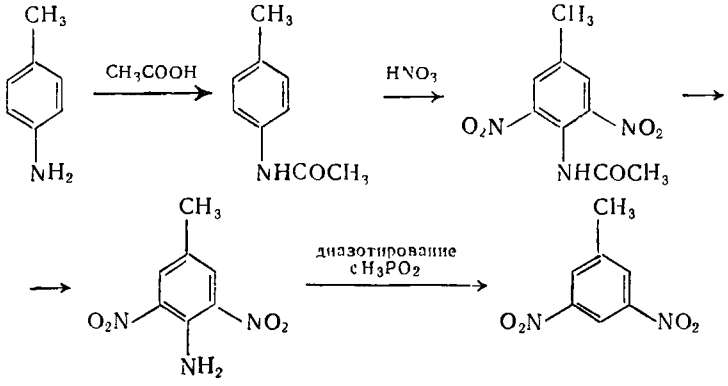
3,5-Динитротолуол наиболее склонен к образованию молекулярных комплексов [40], в то время как в других динитросоединениях эта способность уменьшается в ряду: 2,4-, 2,6-, 3,4-изомер. Динитротолуол, в противоположность мононитротолуолу, является взрывчатым веществом, однако сравнительно слабым. В кристаллическом виде при инициировании капсюлем № 8 он дает расширение в свинцовой бомбе 210 мл, но вследствие плохой восприимчивости к детонации самостоятельно как взрывчатое вещество не используется. Небольшое количество его применяют в качестве пластификатора при изготовлении нитроглицеринового пороха. В последние годы значительное количество динитротолуола (обогащенного изомером 2,6-) стали использовать для производства толуилендиизоцианата, идущего на приготовление поропласта.

Приготовленне чистых изомеров динитротолуола Чистый 2,4-динитротолуол может быть приготовлен прямым нитрованием *п*-нитротолуола. Чистый 2,6-динитротолуол приготавливают из 2,6-динитротолундина [41]

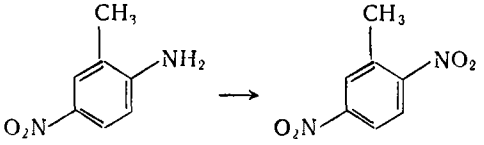
Исходный 2,6-динитротолуидин раньше получали путем восстановления одной нитрогруппы в 2,4,6-тринитротолуоле. Однако продукт при этом получался с малым выходом и был загрязнен 2,4-динитротолуидином Разработан способ обеспечивающий получение чистого 2,6-динитротолуидина с выходом 90% по следующей схеме [12]·



3,5-Динитротолуол синтезируют из *п*-толуидина:



3,6(2,5)-Динитротолуол получают окислением 5-нитро-*о*-толуидина кислотой Каро [43]



Все изомеры динитротолуола, содержащие нитрогруппу в мета-положении к метильной группе, могут быть получены нитрованием *м*-нитротолуола с последующей дробной кристаллизацией полученного продукта.

Тринитротолуол

Тринитротолуол получается при нитровании динитротолуола серно-азотной кислотной смесью:

$$CH_3C_6H_3(NO_2)_2 + HNO_3 \longrightarrow CH_3C_6H_2(NO_2)_3 + H_2O$$

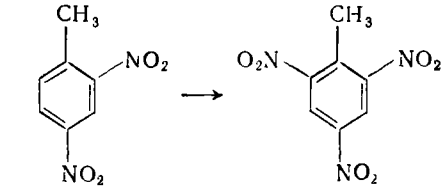
Нитрование технического динитротолуола, состоящего из шести изомеров, приводит к получению технического тринитротолуола, состоящего также из шести изомеров. Технический тринитротолуол нередко содержит некоторое количество динитротолуолов.

Состав технического тринитротолуола в зависимости от температуры нитрования толуола до мононитротолуола приведен ниже:

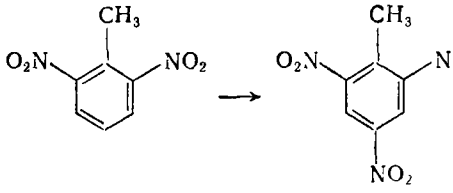
	30 °C		50 °C	
2,4,6-Тринитротолуол	95,50		95,10	
2,3,4-Тринитротолуол	1,25		1,36	
2,4,5-Тринитротолуол	2,47		2,69	
2,3,6-Тринитротолуол	0,27	4,00	0,29	4,45
2,3,5-Тринитротолуол	0,009		0,009	
3,4,5-Тринитротолуол	0,002		0,002	
2,3-Динитротолуол	0,30		0,33	
2,5-Динитротолуол	0,13	0,49	0,15	0,54
3,5-Динитротолуол	0,06		0,06	

При нитровании каждого из изомеров динитротолуола получаются следующие количества изомеров тринитротолуола [8]

При нитровании 2,4- и 2,6-динитротолуола получается только 2,4,6-тринитротолуол [1, 8, 14], который называется также симметричным или α-тринитротолуолом

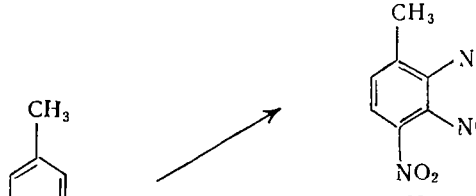


(α-тринитротолуол)



(α-тринитротолуол)

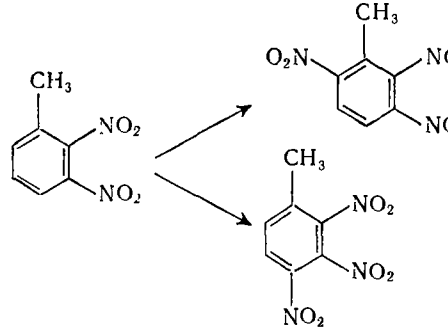
При нитровании 3,4-динитротолуола получается 81% γ(2,4,5 или 3,4,6)-тринитротолуола [26] и 16% β(2,3,4)-тринитротолуола [8, 44]



(β-тринитротолуол)

(γ-тринитротолуол)

При нитровании 2,3-динитротолуола получается также 62% β(2,3,4)-тринитротолуола и 15% η(2,3,6)-тринитротолуола [27, 45, 46], 22,3% 2,3-динитротолуола остается непрореагировавшим.

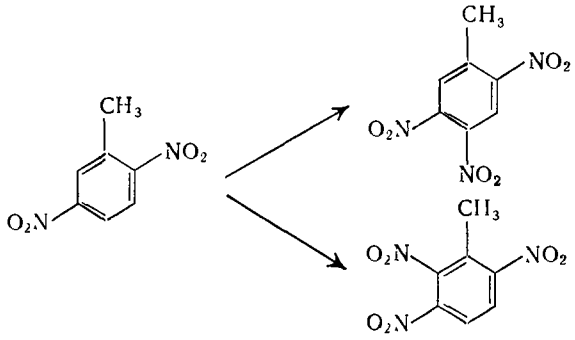


(η-тринитротолуол)

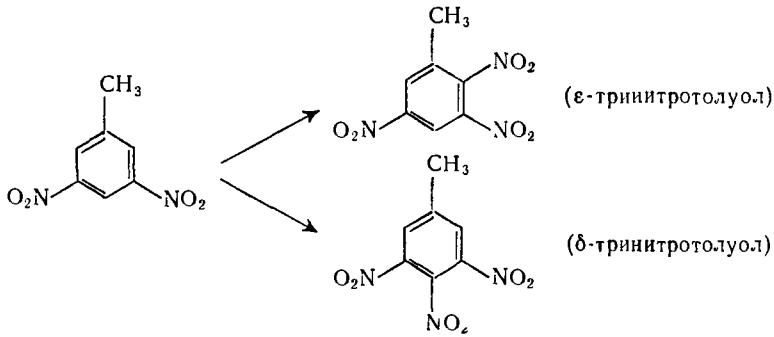
(β-тринитротолуол)

Таким образом, 2,3 тринитротолуол нитруется значительно труднее, чем 2,4-, 2,6- и 3,4-динитротолуол

2,5(3,6)-Динитротолуол, подобно 2,3 изомеру, также трудно нитруется, при этом получается 66,7—69,7 % γ(2,4,5)-тринитротолуола, 8,2—8,6% η(2,3,6)-тринитротолуола и остается 21,7—25,1% непронитрованного 2,5-динитротолуола [8]



Нитрование 3,5-динитротолуола в обычных условиях приводит к его частичному разрушению [8, 15] Основная же масса 3,5-динитротолуола остается неизменной При нитровании его кислотной смесью более крепкой, чем обычная, происходит нитрование, сопровождаемое окислением При этом остается 73% непрореагировавшего 3,5-динитротолуола и образуется 11% 2,3,5-, или ε-тринитротолуола [47], и 2% 3,4,5-, или δ-тринитротолуола [48], и 14% окисляется [8]



В работе [19] описаны способы разделения и определения изомеров тринитротолуола с помощью газовой хроматографии, а в работе [50] — методика определения небольших количеств несимметричных тринитротолуолов и 2,4-динитротолуола в сыром и очищенном тротиле

Физические свойства. Все изомеры тринитротолуола — белые кристаллические вещества, желтеющие на свету 2,4,6-Тринитротолуол имеет две полиморфные формы [51].

Рентгенографическое изучение 2,4,6-тринитротолуола показало, что это соединение может существовать в моноклинной и орторомбической формах. Элементарная ячейка моноклинной формы имеет размеры $a = 21,35 \pm 0,55$, $b = 0,05 \pm 0,03$, $c = 14,96 \pm 0,05$ А и $\beta = 111,15 \pm 15°$, а орторомбической $a = 20,7 \pm 0,68$, $b = 6,09 \pm 0,54$, $c = 15,03 \pm 0,07$ А [52]

В работе [53] сообщаются результаты измерения коэффициента термического расширения для кристаллического тринитротолуола вдоль каждой из

кристаллографических осей Установлено, что тринитротолуол является анизотропным веществом

Температура затвердевания 2,4,6-тринитротолуола в различных работах приводится от 80,6 до 80,85 °С.

Температуры затвердевания несимметричных изомеров тринитротолуола приведены ниже [8, 54]:

Изомер тринитротолуола . . .	β-	γ-	η-	ε-	δ-
Температура затвердевания, °С	110,3	102,3	109,8	95,2	132,0

Плотность кристаллического 2,4,6-тринитротолуола 1,663, расплавленного 1,467 (при 82 °С). Гравиметрическая плотность кристаллического тринитротолуола 0,9—1,0. Плотности несимметричных изомеров примерно те же.

Плотность прессованного α-тринитротолуола зависит от давления прессования и изменяется от 1,54 до 1,62 при изменении давления от 1450 до 1350 кгс/см² [55, 56] Плотность отливки, полученной при быстром охлаждении и при перемешивании расплавленного α-тринитротолуола, колеблется в пределах 1,55—1,60 г/см³, причем добавление незначительных количеств других нитросоединений, нарушающих правильную кристаллизацию α-тринитротолуола, способствует увеличению плотности отливки Плотности твердого и жидкого тринитротолуола при различных температурах приведены в работе [57] Данные о скорости линейной кристаллизации тротила, содержащего различные количества динитротолуола или других ароматических нитросоединений, см в работе [58]

Гигроскопичность α-тринитротолуола, а также его несимметричных изомеров около 0,05%.

При повышенной температуре тринитротолуол приобретает пластичность; так, при 50 °С и небольшом давлении он вытекает через отверстие сосуда [59]. В интервале температур от 0 до 35 °С тринитротолуол ведет себя как типичный хрупкий материал. При температуре 35—40 °С уже можно наблюдать переход хрупкой формы в пластичную.

Исследование скорости кристаллизации и образование определенных форм кристаллов тринитротолуола описано в работах [60—62].

Тринитротолуол кипит при 210—212 °С под давлением 10—12 мм рт. ст [63], при 190 °С — 2 мм рт ст и при 245—250 °С — 50 мм рт ст [64] Температура конденсации паров тринитротолуола 345 °С при 760 мм рт ст и 232 °С при 30 мм рт ст [65] Давление паров тринитротолуола изучено в работах [65—68] Так, Эдвард [68] приводит следующие данные:

Температура, °С	Давление, см рт. ст.	Температура, °С	Давление, см рт ст
60,1	$5{,}13 \cdot 10^{-5}$	99,5	$4{,}07 \cdot 10^{-3}$
78,5	$6{,}44 \cdot 10^{-4}$	110,6	$8{,}26 \cdot 10^{-3}$
80,2	$7{,}16 \cdot 10^{-4}$	131,1	$3{,}48 \cdot 10^{-2}$
82,4	$7{,}96 \cdot 10^{-4}$	111,4	$6{,}21 \cdot 10^{-2}$

Тринитротолуол является анизотропным веществом [69].

Растворимость α-тринитротолуола в воде низкая — 0,15% при 100 °С, что является благоприятным свойством, облегчающим водную промывку его от кислот. Тем не менее даже такая низкая

растворимость влечет за собой потери продукта и загрязнение воды. Воду с содержанием 0,15% тринитротолуола нельзя спускать в водоемы, поэтому до спуска в водоемы ее подвергают охлаждению и отстаиванию для выделения основной массы растворенного вещества.

В органических растворителях α-тринитротолуол растворяется достаточно хорошо, лучшими растворителями его являются пиридин, ацетон, толуол, хлороформ Плохо растворяется α-тринитротолуол в этиловом эфире и сероуглероде (табл. 5).

Таблица 5

Растворимость α-тринитротолуола в различных растворителях (г на 100 г растворителя) [69]

Температура °С	Растворитель										
	вода	пиридин	толуол	ацетон	бензол	четыреххлористый углерод	этиловый спирт (95% ный)	этиловый эфир	сероуглерод	хлороформ	дихлорэтан
0	0,01	—	28	57	13	0,2	0,65	1,73	—	6	—
15	0,012	—	45	92	50	0,5	1,07	2,85	0,3	15	—
20	0,013	—	55	100	67	0,65	1,23	3,29	0,5	19	—
25	0,015	158	67	132	88	0,82	1,48	3,80	—	25	70
30	0,017	—	84	156	113	1,01	1,80	4,65	0,8	32,5	100
35	0,022	215	101	187	144	1,32	2,27	—	—	45	—
50	0,017	370	208	376	284	3,23	4,61	—	—	150	300
60	0,067	600	367	600	478	6,90	8,30	—	—	302	—
70	0,087	1250	826	1350	1024	17,35	15,15	—	—	—	—
75	0,097	2460	1685	2678	2028	24,35	19,50	—	—	—	—
100	0,147	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Лучшим для целей кристаллизации является тот растворитель, который обладает достаточно высокой растворяющей способностью при повышенной температуре и относительно низкой при обычной. Такими растворителями являются этиловый спирт и четыреххлористый углерод. Преимущество первого — меньшая токсичность, а второго — практическая негорючесть.

Тринитротолуол довольно хорошо растворяется в серной кислоте (табл. 6). В работе [70] дана растворимость α-тринитротолуола в серной кислоте при 25 °С и показано влияние на растворимость добавок пиросерной кислоты, воды и бисульфата калия, а также приведены теплоты разбавления насыщенного раствора и растворения α-тринитротолуола в серной кислоте.

Высокая растворимость α-тринитротолуола в серной кислоте является неблагоприятным свойством при нитровании, так как при отделении тротила от отработанной кислоты путем сепарации часть его остается в растворе. Добавление к серной кислоте

Таблица 6

Растворимость α-тринитротолуола (%) в серной кислоте различной концентрации

Температура, °С	Концентрация H_2SO_4, %						
	70	75	80	85	90	95	100
0	—	0,30	0,40	0,6	2,0	3,5	13,0
10	—	0,30	0,45	0,7	2,2	4,0	13,5
20	—	0,30	0,50	0,8	2,5	4,8	15,0
25	—	0,32	0,55	0,9	2,6	5,2	15,5
30	—	0,35	0,60	1,0	2,7	6,0	16,5
40	0,2	0,40	0,65	1,3	3,0	7,0	18,0
50	0,2	0,45	0,70	1,7	3,5	8,5	21,0
60	0,22	0,50	1,00	2,3	5,2	11,0	24,0
70	0,35	0,70	1,60	3,3	7,0	13,5	29,0
80	0,60	1,30	2,40	4,8	10,0	18,0	36,5

небольших количеств (до 5%) азотной кислоты приводит к некоторому снижению растворимости (табл. 7) [71], а больших количеств — к ее повышению.

Таблица 7

Растворимость α-тринитротолуола в серно-азотных кислотных смесях

Состав кислотной смеси, %			Растворимость, %		
H_2SO_4	HNO_3	H_2O	при 20 °С	при 50 °С	при 70 °С
60	0	40	0,20	0,52	0,70
80	0	20	0,59	1,25	2,07
90	0	10	2,55	4,70	7,63
60	1	39	0,22	0,41	0,62
80	1	19	0,55	1,08	1,68
90	1	9	1,85	4,35	7,49
60	5	35	0,25	0,55	1,23
80	5	15	0,73	1,48	1,85
90	5	5	1,76	4,49	7,53

На рис. 26 графически представлена зависимость растворимости α-тринитротолуола в серно-азотных кислотных смесях от состава последних при 25 и 50 °С.

Растворимость α-тринитротолуола в азотной кислоте, даже разбавленной, очень высока (табл. 8). Это свойство используется при очистке технического тротила перекристаллизацией его из азотной кислоты.

α-Тринитротолуол образует эвтектические смеси со многими нитросоединениями, состав двухкомпонентных эвтектик дан

в табл. 9. Образуются и трехкомпонентные эвтектики: α-тринитротолуол, 2,4-динитротолуол и *п*-нитротолуол (т. пл. 16,7 °С); α-тринитротолуол, *п*-нитротолуол, *о*-нитротолуол (т. пл. 125 °С) [73];

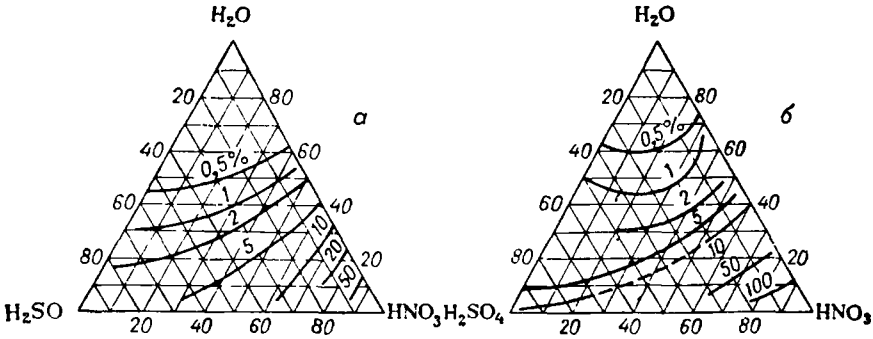


Рис. 26. Диаграмма растворимости α-тринитротолуола в серно-азотных кислотных смесях при 25 °С (*а*) и 50 °С (*б*).

Таблица 8

Растворимость α-тринитротолуола в азотной кислоте

Концентрация HNO_3, %	Температура, °С	Растворимость, г на 100 г HNO_3	Концентрация HNO_3, %	Температура, °С	Растворимость, г на 100 г HNO_3
78,2	48	100	84,7	33	100
	53	150		11	150
	56	200		46	200
	59	250		54	300
	61	300	91,8	26	150
80,4	44	100		34	200
	50	150		45	300
	54	200		55	500
	56	250	97	34	235
82,5	38	100		47	376
	46	150		52	458
	50	200		57	650
	54	250		61	830

α-тринитротолуол, β-тринитротолуол, γ-тринитротолуол (т. пл. 44,4 °С) [74]; α-тринитротолуол, 2,4-динитротолуол, *м*-динитробензол (т. пл. 29 °С) [75].

Температуры плавления различных составов α-тринитротолуола с тринитрофенолом приведены в работе Буркар [76], а диаграмма плавкости смеси α-тринитротолуола с 1,3,5-тринитробензолом — в работе [77].

Таблица 9

Эвтектические смеси с α-тринитротолуолом

Второй компонент	Содержание α-ТНТ, вес. %	Температура, °С	Литература	Второй компонент	Содержание α-ТНТ, вес. %	Температура, °С	Литература
Гексоген	97,5	78,6	[78]	*о*-Нитротолуол	16	—15,6	[87]
м-Динитробензол	54,5	51	[75]		19,5	—9,7	—
1,8-Динитронафталин	82	73,1	[79]	*п*-Нитротолуол	42	34	[72]
2,4-Динитротолуол	50	45,6	[72]	Тэн	87	76,1	[88]
	46	45	[80]	Пикриновая кислота	65	59,8	[69]
	48	45,8	[75]		66	55	[82]
	47,4	46,3	[81]		68	59	[75]
Гексил	88	78,2	[82]		66	63,3	[89]
Нитробензол	7	2,0	[83]	Тетрил	57,9	58,3	[90]
Нитроглицерин	17,6	7,0	[84]	Тринитро-*м*-крезол	43,3	41,3	[91]
	15	6,1	[85]	Тринитро-*м*-ксилол	95	74	[92]
	17,1	6,3	[86]				

Термохимические свойства. Удельная теплоемкость α-тринитротолуола при различных температурах приведена ниже [69]:

Температура, °С	0	20	40	60	80
Удельная теплоемкость, ккал/(г·°С)	0,309	0,328	0,345	0,361	0,374

Теплопроводность α-тринитротолуола 0,00043 при 25 °С [93].

Теплота кристаллизации α-тринитротолуола 4,88 ккал/моль по Тамману [94] и 5,5 ккал/моль по Эдварду [95]. Теплота кристаллизации β-тринитротолуола 5,0 ккал/моль, γ-тринитротолуола 5,4 ккал/моль [20].

Теплота парообразования α-тринитротолуола по Эдварду 22,7 ккал/моль [95], по Робертсону 17,5 ккал/моль [96].

Теплота сгорания α-тринитротолуола 822,5 ккал/моль [20], а теплота образования по разным источникам различная: 10,2 [20], 16,0 [91] и 7,7 ккал/моль [97]

Теплоты сгорания и образования несимметричных тринитротолуолов приведены ниже.

Изомер	β-	γ-	δ-	ε-	η-
Теплота сгорания при постоянном объеме, ккал/моль	831,7	827,4	829,9	825,6	827,1
Теплота образования, ккал/моль	16,9	21,2	21,7	26,0	21,5

Теплота нитрования динитротолуола до тринитротолуола, рассчитанная по теплоте образования, дана в табл 10 [20]

Химические свойства. α-Тринитротолуол обладает низкой реакционной способностью, что является большим его преимуществом как взрывчатого вещества.

Таблица 10

Теплоты образования изомеров тринитротолуола

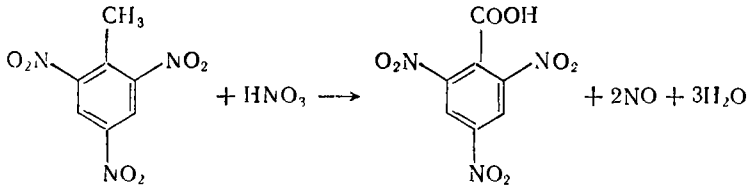
Исходный изомер динитротолуола	Конечный изомер тринитротолуола	Теплота образования, ккал/моль
2,4-	2,4,6-	17,5
2,6-	2,4,6-	19,0
3,4-	2,3,4-	12,4
	2,4,5-	19,7
2,3-	2,3,4-	12,1
	2,3,6-	19,7
2,5-	2,4,5-	15,0
3,6-	2,3,6-	15,3

Будучи веществом нейтральным, он не реагирует с металлом корпусов боеприпасов, а малая реакционная способность позволяет применять его в смесях и сплавах с другими веществами, например с аммиачной селитрой. Последнее обстоятельство дает возможность увеличить количество взрывчатых веществ за счет использования смесей и сплавов на основе тротила.

Отношение α-тринитротолуола к химическим реагентам различно Так, концентрированная серная кислота растворяет α-тринитротолуол при обычной температуре, но не взаимодействует с ним.

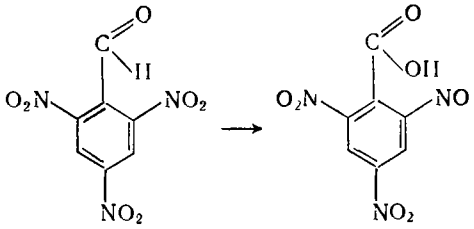
При высокой температуре происходит окисление тротила Нагревание 10 г тротила с 10 г концентрированной серной кислоты при 155 °С влечет небольшое газообразование с выделением SO_2 Тротил после 3,5 ч нагрева остается неизменным, лишь приобретает светло коричневую окраску При проведении этой реакции в запаянной трубке через 3,5 ч наступает бурное разложение тротила, трубка разрывается и от тротила остается лишь черная сажеподобная масса При 145 °С разложение начинается лишь после 6 ч Эти опыты указывают, что слабая реакция тротила с серной кислотой при нагревании под давлением может усилиться и закончиться полным его разложением. Спектрофотометрическое исследование [98] показало наличие ионизации α-тринитротолуола, растворенного в олеуме

Концентрированная азотная кислота не только растворяет α-тринитротолуол, но уже при 110 °С медленно окисляет его в тринитробензойную кислоту:



Вполне вероятно, что процесс окисления идет через стадию образования тринитробензальдегида Дальнейшее превращение альдегидной группы в карбоксильную может идти и в отсутствие окислителя Известно, что нитробензальдегиды, вследствие высокой реакционной способности, склонны к окислительно

восстановительному интрамолекулярному процессу, в результате которого образуются нитрозобензойные кислоты Следовательно, в данном случае может идти реакция



в результате которой будет получена, по-видимому, не динитрозобензойная кислота, а ее димер, связанный через азот нитрозогрупп благодаря их высокой реакционной способности [99]

Предложен интересный метод окисления тринитротолуола и его производных по метильной группе [100]. При использовании смеси азотной и серной кислот вместе с бихроматом калия метильная группа окисляется до оксигруппы.

Концентрированная серно-азотная кислотная смесь при высокой температуре (115—130 °С) окисляет α-тринитротолуол с разрушением бензольного ядра [101]. С водой ни на холоду, ни при нагревании α-тринитротолуол не взаимодействует.

В условиях заводской промывки наблюдается покраснение тротила, сопровождающееся увеличением маслянистости Это вызывается, очевидно, сильным перегревом тротила, содержащего примеси несимметричных тринитротолуолов, при непосредственном воздействии на него острого пара и высокой температуры (~150 °С)

Степень покраснения тротила при промывке зависит и от жесткости воды: содержащиеся в воде кальциевые соли образуют с тротилом темно бурые металлические производные, разлагающиеся при кипячении с образованием продуктов конденсации

α-Тринитротолуол взаимодействует с водными и спиртовыми растворами щелочей, образуя металлические производные темно-коричневого цвета, ошибочно называемые трогилатами (под таким термином должны подразумеваться соли тротила и основания, но металлические производные тротила имеют иное строение).

По оценке Фармера [102] константа кислотности тринитротолуола $2\ 10^{-14}$, а тринитрофенола 0,161, т е тринитротолуол в 10^{13} раз слабее как кислота, чем тринитрофенол

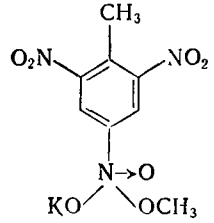
Механизм реакции между водными растворами щелочей и нитросоединениями еще недостаточно ясен, хотя этим вопросом интересовались еще в прошлом веке [44, 103]. Установлено, что ряд реакций быстро следуют одна за другой. Одновременно или последовательно могут происходить реакции образования аддитивных соединений, продуктов замещения и продуктов конденсации.

Корчинский первым количественно исследовал этот процесс на примере взаимодействия α-тринитротолуола с газообразным аммиаком Он установил, что одна молекула тринитротолуола абсорбирует две молекулы аммиака, образуя комплекс [104].

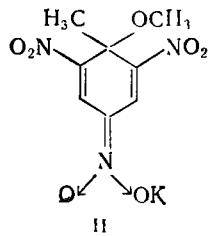
Взаимодействие твердого α тринитротолуола с газообразным аммиаком ускоряется в присутствии влаги и при понижении температуры. Если поместить α тринитротолуол в сосуд с газообразным аммиаком, то происходит поглощение аммиака, при этом свойства α-тринитротолуола резко изменяются сначала он краснеет, затем приобретает все более и более темную окраску и, наконец, превращается в черную густую смолообразную массу, которая после высушивания приобретает пористую структуру. Это вещество не взрывается при ударе и с трудом сгорает при прокаливании. Промежуточный продукт взаимодействия α-тринитротолуола с газообразным аммиаком обладает большой чувствительностью к удару и низкой температурой вспышки (110 °С).

Стефанович [105] получал аммониевые производные двумя путями растворением α тринитротолуола в водном растворе аммиака или смешиванием толуольного раствора α-тринитротолуола и спиртового раствора аммиака. При высушивании аммониевых производных в эксикаторе над серной кислотой наблюдается выделение окислов азота, что указывает на нестойкость этих соединений.

Ганч и Киссель [106, 107] дают иную структуру металлического производного α-тринитротолуола и метилата калия (I). Майзенгеймер [108, 109] металлическим производным α-тринитротолуола приписывает хиноидное строение (II):

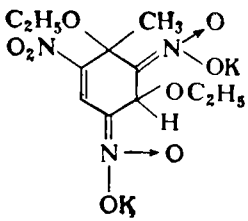


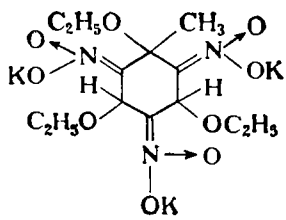
I



II

Исследования показали [105, 110], что к молекуле α-тринитротолуола в безводной среде может присоединяться до трех молекул алкоголята калия, которым Стефанович приписывает строение, подобное данному Майзенгеймером для одометаллического производного:



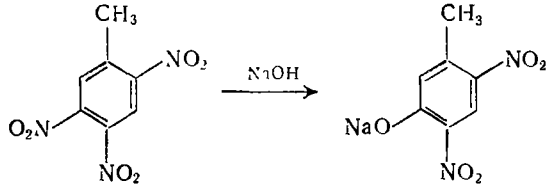


Металлические производные α-тринитротолуола являются взрывчатыми веществами со значительно более низкой температурой вспышки и большей чувствительностью к удару, чем α-тринитротолуол С увеличением числа присоединенных молекул алкоголята температура вспышки металлических производных понижается, так, для одноме таллического соединения она равна 148, а для триметаллического 117 °С. Вещества эти чрезвычайно нестойкие. Наблюдались случаи, когда при нагревании в термостате вещество состава $CH_3C_6H_2(NO_2)_3 \cdot 2C_2H_5OK$ взрывалось при 50 °С после 15 мин нагревания [105]. Чувствительность металлических производных α-тринитротолуола к удару близка к чувствительности инициирующих взрывчатых веществ.

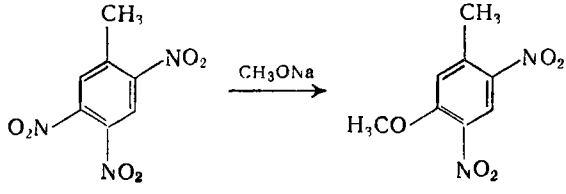
Металлические производные α-тринитротолуола гигроскопичны и расплываются на воздухе При действии на них разбавленных минеральных кислот α-тринитротолуол не регенерируется, как это имеет место для тринитробензола, а происходит выделение окислов азота и темно-красных, в сухом состоянии почти черных, продуктов, нерастворимых в воде, бензоле, этиловом эфире, но хорошо растворимых в спирте Эти черные продукты имеют переменный состав, зависящий от концентрации и свойств кислоты, а также от продолжительности ее действия Температура вспышки их 260 °С, а чувствительность к удару близка к таковой для азида свинца Полагают, что при действии минеральных кислот на металлические производные α-тринитротолуола происходит интрамолекулярное окисление группы CH_3 за счет кислорода групп NO_2 и последующая конденсация окисленных молекул в более сложные соединения — производные дибензила [31, 111—113]

Водные растворы щелочей полностью растворяют α-тринитротолуол, образуя темный раствор После испарения воды остается черно-бурое вещество неизвестного состава с низкой температурой вспышки (для производных KOH от 101 до 157 °С) и чувствительностью к удару большей, чем у азида свинца

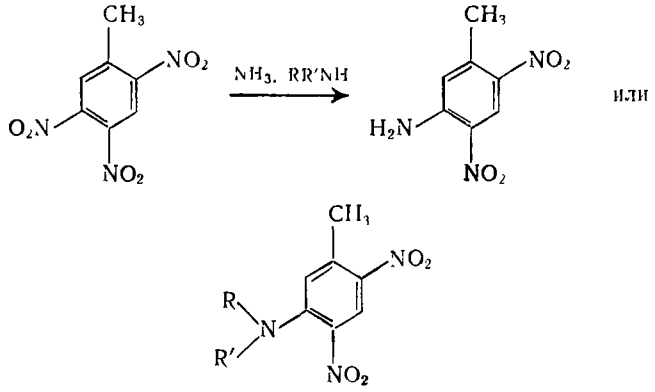
Несимметричные тринитротолуолы легко вступают в реакцию с водными растворами щелочи, при этом происходит нуклеофильное замещение нитрогруппы на группу NaO и образование динитрокрезола [27, 45]:



При действии спиртового раствора щелочи образуется метокси- или этоксидинитротолуол:



Аммиак, а также амины приводят к аналогичной замене подвижной нитрогруппы на NH_2 или NRR′ [44, 82]:



Эту реакцию используют для идентификации аминов [112], а также для установления структуры несимметричных изомеров тринитротолуола [15]

Вопрос о возможности образования металлических производных α-тринитротолуола имеет помимо теоретического большое практическое значение. Раньше при промывке тротила применяли содовые растворы, а наряду с аматолами — сплавы тротила с калиевой и натриевой селитрой. В 1916 г на одном из заводов при сплавлении тротила с калиевой селитрой произошел взрыв. По заключению экспертизы взрыв явился следствием образования особо чувствительного металлического производного тротила [113].

Изучение причин воспламенений при производстве тротила [111] показало, что при действии свинца и железа на тротил в присутствии азотной кислоты образуются взрывчатые металлические соединения Алюминий также дает аналогичные соединения, но менее чувствительные к воспламенению

Чувствительность аматолов к удару весьма значительно повышается с увеличением времени хранения снаряженных ими снарядов, кроме этого, в практике зарегистрированы случаи вспышки их при низкой температуре Оставшиеся после войны снаряды, снаряженные аматолами, были разряжены; во время выплавления аматолов паром наблюдались случаи их воспламенения и горения Повышение чувствительности к удару и понижение температуры вспышки аматолов объясняется образованием соединений тротила с аммиаком, который может выделяться из NH_4NO_3 при взаимодействии с металлом корпуса снаряда. Во избежание образования опасных соединений тротила с аммиаком при аматольном снаряжении необходимо хорошо изолировать аматол от соприкосновения с металлом корпуса снаряда и взрывателя, применяя лакировку или футлярный способ снаряжения.

На реакции взаимодействия со щелочами основаны колориметрические качественные и количественные способы определения α тринитротолуола и его несимметричных изомеров [115] Для качественного определения в 0,01% ный

спиртовый раствор нитросоединения (1 мл) вносят ацетон (4 мл) и одну каплю 2 н NaOH и наблюдают характерную окраску.

	Сразу после слива	Через 5 мин
α (2,4,6)-	Темно-красная	Темно-красная с грязноватым оттенком
γ (2,4,5)-	Голубовато-серая	Серая
β (2,3,4)-	Зеленая	Бледно-желтая
η (2,3,6)-	Розовато-белая	Почти бесцветная
δ (3,4,5)-	Интенсивно-фиолетовая	Интенсивно-фиолетовая
ε (2,3,5)-	Карминово-красная	Карминово-красная

Несимметричные тринитротолуолы также дают специфические реакции с карбонатом натрия и окисью свинца (табл 11).

Таблица 11

Свойства соединений, полученных при взаимодействии изомеров тринитротолуола с кипящим спиртовым раствором Na_2CO_3 и PbO [116]

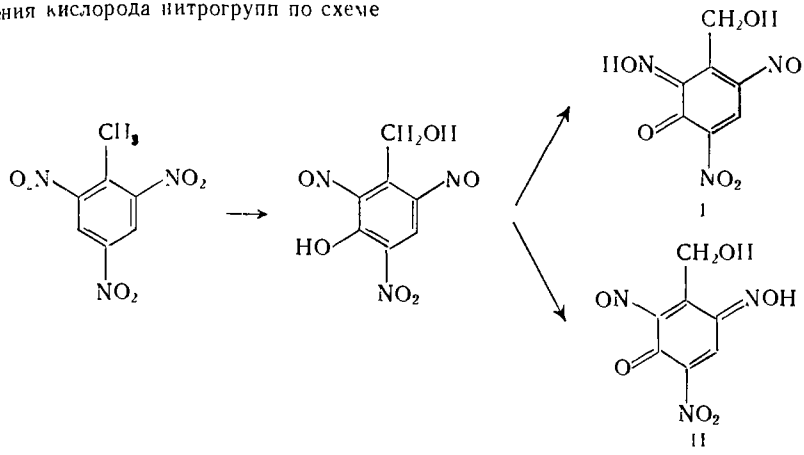
Изомер тринитро толуола	Взаимодействие с Na_2CO_3	Взаимодействие с PbO	Температура воспламенения, °С	
			чистого изомера (0,2 г)	соединения (0,75 г) с Na_2CO_3 (0,05 г)
α (2,4,6)-	Образует коричневую соль (аддукт)	Не изменяется	290	231
β (2,3,4)-	Легко образует динитрокрезолят натрия	Образует динитрокрезолят свинца	302	211
γ (2,4,5)-	То же	То же	291	194
δ (3,4,5)-	»	»	313	252
ε (2,3,5)-	Очень медленно образует динитрокрезолят натрия	Реагирует с большим трудом	332	249
η (2,3,6)-	Образует динитрокрезолят натрия	Образует динитрокрезолят свинца	335	269

Солнечный свет действует на все изомеры тринитротолуола, вызывая их потемнение и изменение свойств (главным образом, температуры затвердевания), что, по-видимому, связано с фотоизомеризацией (о влиянии ультрафиолетовых лучей на α-тринитротолуол см. в работах [117, 118]).

Меньшее влияние оказывает свет на температуру вспышки Продукт облучения тринитротолуола имеет температуру вспышки 230 °С и чувствительность к удару большую, чем у тетрила.

Шульц и Гангули [119], подвергнув тротил длительному облучению солнечным светом, выделили «красный краситель» (красит шерсть), представляющий собой смесь двух веществ (коричневого и черного) растворимых в воде и нерастворимых в органических растворителях Оба вещества имели тот же элементарный состав и молекулярный вес, что и тротил, поэтому предположили, что они являются продуктами внутримолекулярной перегруппировки α-тринитротолуола Полученные вещества, по видимому, изомерны так как спектры поглощения их почти одинаковы, а коричневое вещество при растворении в ацетоне

постепенно превращается в черное Все это дает основание предположить, что при действии света на α-тринитротолуол происходит его фотоизомеризация, которая связана с образованием хинокснмов и нитрозофенолов за счет перемещения кислорода нитрогрупп по схеме



где I — производное *о*-хинокснма 4-нитро-2-нитрозо 1 оксиметил 5 6-бензохинон-6 оксим (нерастворим в холодном ацетоне), II — производное *п*-хинокснма 4-нитро 6 нитрозо-1-оксиметил-2,5 бензохинон-2-оксим (растворим в холодном ацетоне)

Явление фотоизомеризации идет исключительно за счет нитрогрупп, находящихся в положениях 2 и 6, это доказывается тем, что из динитротолуолов лишь изомер 2,6- дает аналогично α-тринитротолуолу два подобных ему продукта под действием солнечного света

Спектры поглощения веществ, образующихся из тротила при действии света тепла, сульфитов и щелочей, весьма сходны, это сходство, видимо, обусловлено сходством химической структуры [120]

Свойство тротила изомеризоваться под влиянием солнечного света с образованием чувствительных к механическим воздействиям соединений имеет чисто теоретический интерес, так как на практике тротил, помещенный в боеприпасы или находящийся в укупорке, не подвергается действию света.

Тринитротолуол взаимодействует с водным раствором сульфита натрия. Эта реакция с α-тринитротолуолом и его несимметричными изомерами протекает по-разному.

α-Тринитротолуол взаимодействует с сульфитом натрия при комнатной температуре очень медленно с образованием растворимого в воде аддукта красного цвета, который распадается на исходные продукты при разбавлении водой.

Согласно Мюрауру [121], степень взаимодействия α-тринитротолуола с водным раствором сульфита натрия при комнатной температуре зависит от концентрации, что видно из следующих данных: 3%-ный раствор Na_2SO_3 растворяет 0,3% α-тринитротолуола, 6%-ный — 0,6% и 12%-ный — 2,3% α-тринитротолуола.

В работе [122] определены константы устойчивости комплексов α-тринитротолуола с сульфит-ионом

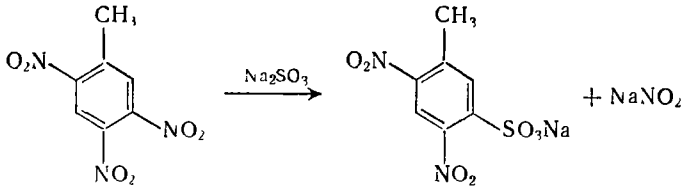
Установлено, что продукты взаимодействия α-тринитротолуола с аммиаком, алифатическими аминами и алкоксильными ионами имеют строение комплексов Майзенгеймера [109, 123—127].

Изучение видимых спектров в тех же системах при низких (—70 °С) температурах показало наличие двух видов взаимодействия одно из них ведет к комплексам Майзенгеймера, во втором принимает участие водород метильной группы [123] При исследовании дейтерообмена в мягких условиях в щелочном растворе (водный диметилформамид [128] и водный пиридин [129]) обнаружено что он протекает с большой скоростью только по водороду метильной группы, в то время как атомы водорода ядра даже в значительно более жестких условиях остаются незатронутыми [130] Измерение кислотности α-тринитротолуола, которая оказалась аномально высокой ($pK_a = 14{,}5$) [131], подтвердило предположение о возможности образования тринитробензил аниона в основных средах, высказанное также в ряде других работ [132, 133]

В зависимости от природы реакционной среды и нуклеофильного агента α-тринитротолуол способен образовывать комплексы либо типа Майзенгеймера, либо типа соли, либо те и другие одновременно [134] В большинстве случаев при низкой температуре реакция образования комплекса обратима. Однако с увеличением времени и температуры наступают необратимые превращения, которые могут привести к полному исчезновению исходного продукта Эти превращения протекают значительно быстрее в присутствии воды, в то время как кристаллические комплексы сохраняются в течение ряда лет [135]. При исследовании необратимых превращений комплексов был выделен ряд продуктов конденсации [110, 136, 137].

При высокой температуре взаимодействие α-тринитротолуола с сульфитом натрия идет значительно быстрее и носит иной характер. Разбавление водой подобных растворов уже не приводит к регенерации исходных соединений.

Несимметричные изомеры легко взаимодействуют с водным раствором сульфита натрия даже при низкой температуре, превращаясь в растворимые в воде натриевые соли динитротолуолсульфокислоты, например:



Механизм действия сульфита натрия на нитропроизводные толуола подробно изучен [138, 139]

По мнению Номура [118], замена сульфогруппы на нитрогруппу является окислительно восстановительной реакцией При этом азот нитрогруппы восстанавливается до трехвалентного (нитрогруппа отрывается от ядра в виде азотистокислой соли), а сера сульфитной группы окисляется до шестивалентной вступая в ядро в виде сульфогруппы

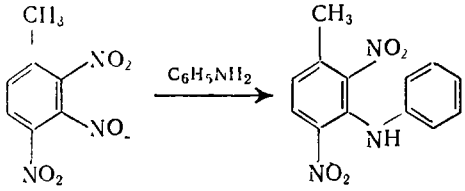
Согласно Бреди [140] эта реакция может рассматриваться как обычное нуклеофильное замещение подвижной нитрогруппы на SO_3Na^-. На этой реакции основана очистка тротила от несимметричных тринитротолуолов, впервые примененная на практике

во время первой мировой войны в США [34], а затем в Англии и других странах.

Так как растворы сульфита натрия являются щелочными, а щелочь образует с α-тринитротолуолом тротилаты, то в ряде работ пытались ограничить pH раствора сульфита натрия кислотными добавками: бисульфита, бората [141] до 7—8,3.

Подробные исследования этой важной реакции принадлежат Барбиеру [142] и Смоленскому [138], данные которых представлены на рис. 27.

Несимметричные тринитротолуолы взаимодействуют с ароматическими аминами, образуя производное дифениламина [140]:



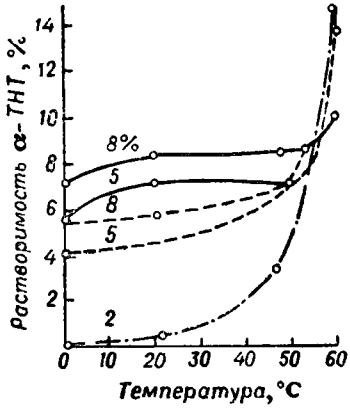
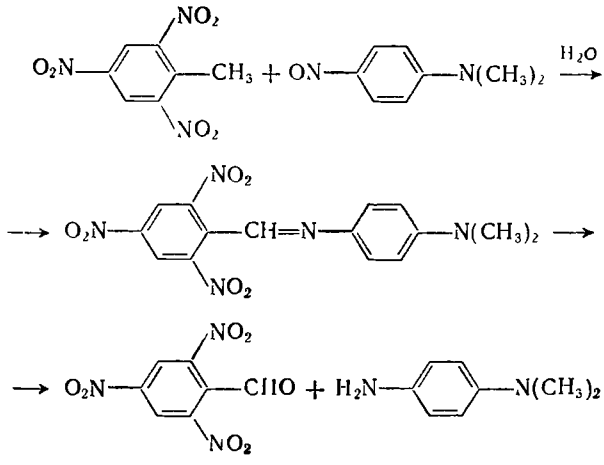


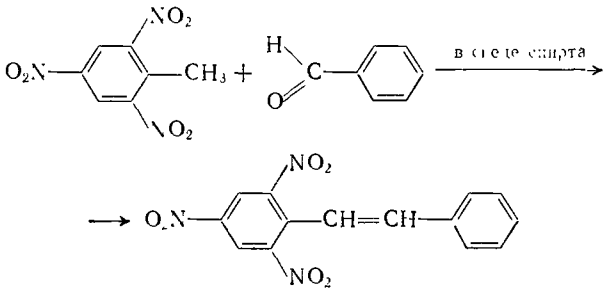
Рис. 27. Влияние температуры сульфирования и концентрации раствора сульфита натрия на растворимость α-тринитротолуола в растворе сульфита натрия:

—— общие потери; – – – – – – регенерируемые потери —·—·— разность общих и регенерируемых потерь.

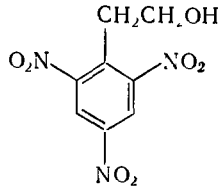
Метильная группа в α-тринитротолуоле благодаря присутствию нитрогрупп имеет подвижный водородный атом, способный замещаться на многие группы [143] Так, α-тринитротолуол реагирует с *п*-нитрозодиметиланилином и бензальдегидом. В первом случае образуется тринитробензальдегид



во втором — тринитропроизводное стильбена



С формальдегидом α-тринитротолуол образует тринитрофенилэтиловый спирт [144]:



Подобным же образом α-тринитротолуол ведет себя при взаимодействии с алифатическими [145], ароматическими [146] и гетероароматическими [147] альдегидами, ароматическими нитрозосоединениями [148] и фталевым ангидридом [149] Полагают, что реакции во всех этих случаях идут через образование 2,4,6-тринитробензил-аниона [132, 133, 150].

Как уже указывалось ранее, метильная группа легко окисляется до альдегидной, а затем карбоксильной. При кипячении водного раствора полученной тринитробензойной кислоты легко происходит декарбоксилирование и образуется тринитробензол.

Тринитротолуол, подобно другим высоконитрованным ароматическим углеводородам, легко образует продукты присоединения с полициклическими углеводородами и аминами (табл 12) [44, 151]

α-Тринитротолуол образует аддитивные продукты и с нитросоединениями: α-нитронафталином (1 . 1), т. пл. 64,7 °С [69, 154, 155], пентаэритриттетранитратом (4 : 1), т. пл. ~65 °С [156] Несимметричные изомеры тринитротолуола 2,3,4- и 2,4,5- также образуют молекулярные соединения с нафталином, ацепафтеном, флуореном, фенантреном и антраценом.

Тринитротолуол, подобно другим нитросоединениям, ядовит, и при работе с ним необходимо соблюдать правила техники безопасности [155, 156] Зарегистрированы многочисленные случаи отравления, некоторые даже со смертельным исходом [34]. Тринитротолуол оказывает вредное действие на кожу, пищеварительный тракт, кроветворные органы [34, 157—159].

Таблица 12

Характеристика продуктов присоединения α-тринитротолуола к полициклическим углеводородам и аминам (молекулярное соотношение 1 : 1)

Углеводород или амин	Температура плавления, °С	Вид кристаллов
Антрацен	102,5	Коричнево-желтые иглы
Аценафтен	112,0	
Фенантрен	87,5	
Флуорен	85,0	
Нафталин	96,5	Соломенно-желтые иглы
Анилин	83—84	Красные иглы
Диметиланилин	—	Фиолетовые иглы
Карбазол	140,0	Желтые иглы
α-Нафтиламин	141,5	Темно-красные иглы
β-Нафтиламин	113,5	Светло-красные иглы
Бензил-β-нафтиламин	106,5	Пурпурные иглы
Дибензил-β-нафтиламин	108,0	Коричнево-красные иглы
о-Толуидин	53—55	Светло-красные иглы
м-Толуидин	62—63	Светло-красные иглы

Тринитротолуол очень стоек к нагреву. При 150 °С в течение 100 ч он не изменяет своих свойств и начинает разлагаться лишь при 160 °С [160].

Экзотермическое разложение тринитротолуола начинается при 240 °С [91], а при 312—318 °С происходит воспламенение [161].

Изменение температуры плавления α-тринитротолуола после выдержки его при 145—150 °С следующее [160, 162]:

Время нагрева, ч	0	18	42	80	127	158	177
Температура плавления, °С	81,75	80,66	80,55	80,25	80,20	80,13	79,90

Взрывчатые свойства [162]. Очищенный тротил представляет собой почти химически чистый α-тринитротолуол. Он является хорошим взрывчатым веществом: физически и химически стоек, легко прессуется и дает высокого качества отливки. Основные взрывчатые свойства его следующие:

Чувствительность к удару (при $P = 10$ кгс, $h = 25$ см), % взрывов	4—8
Температура вспышки*, °С	290
Расширение в бомбе Трауцля, мл	285
Бризантность, мм	
по Гессу	16
по Касту	3,9
Скорость детонации ($\rho = 1{,}62$), м/с	7000
Объем газообразных продуктов взрыва, л/кг	730
Теплота взрыва, ккал/кг	1010
Температура взрыва, °С	3100

* Согласно работе [162] — 475 °С. Здесь за температуру вспышки принята температура, вызывающая взрыв за 5 сек

Восприимчивость к детонации прессованного тротила удовлетворительная; предельный инициирующий заряд азида свинца 0,1 г, гремучей ртути 0,38 г. Литой тротил значительно менее восприимчив к детонации; он не детонирует от капсюля детонатора № 8, и поэтому для его взрыва применяют промежуточные детонаторы.

В чистом виде тротил используют для снаряжения артиллерийских снарядов и авиабомб, а также для изготовления подрывных средств и промежуточных детонаторов. В Германии некоторые типы снарядов среднего и крупного калибра (бронебойные и бетонобойные) снаряжались раздельно-футлярным способом флегматизированным тротилом.

Тротил широко применяется в виде сплавов с другими взрывчатыми веществами, главным образом с гексогеном, а также с динитронафталином. Наиболее широкое применение как для военных, так и для мирных целей имеют смеси тротила с аммиачной селитрой. Для снаряжения специальных боеприпасов, в частности кумулятивных снарядов и мин, применялись смеси из тротила с гексогеном, тротила с гексогеном и алюминиевой пудрой.

Типичные составы смесей, применявшиеся в германской армии, приведены в табл. 13.

В Германии составы с большим содержанием аммиачной селитры применялись в незначительных количествах, так как принятый там способ снаряжения заливкой не позволял увеличить содержание селитры выше 50%.

В настоящее время применение тротила стало еще более многообразно, он входит в многочисленные составы различных смесей, в том числе твердого ракетного топлива. Так, в работе [163] приведен состав на основе тротила, содержащий пластификатор в виде гелеобразного акриламидного полимера. Описан полярографический метод определения тротила в промышленных составах из тротила с гексогеном и октогеном [164].

Состав технического тротила. Технический тротил кроме нитропроизводных толуола содержит еще в небольшом количестве продукты окисления и осмоления, а также продукты нитрования примесей толуола.

Из продуктов окисления в тротиле имеются вещества фенольного характера, являющиеся нитрокрезолами, и производные дифенила или стильбена [121]. При более сильных окислительных процессах, связанных с окислением метильной группы, образуется тринитробензойная кислота. Симметричная тринитробензойная кислота при нагревании довольно легко отщепляет CO_2 и превращается в тринитробензол, что происходит главным образом при промывке тротила горячей водой. Несимметричные тринитробензойные кислоты при кипячении с водой гидролизуются с образованием динитрооксибензойных кислот.

Количество продуктов окисления, содержащихся в отработанных кислотах тротилового производства, возрастает от стадии к стадии и в третьей стадии составляет около 5% от веса полученного тротила-сырца. Продукты окисления состоят в основном

Таблица 13

Составы взрывчатых смесей на основе тротила, применявшиеся в германской армии во время второй мировой войны

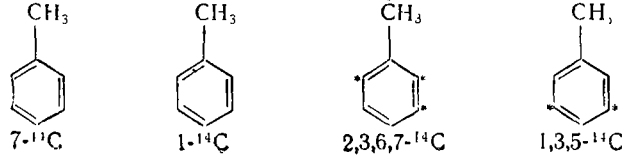
Название	Состав смеси, %		Объекты в которых применялась смесь
Амматол	Тротил Аммиачная селитра	50 50	Авиабомбы, снаряды, гранаты, мины
Триален 105	Тротил Гексоген Алюминий	70 15 15	Осколочно-зажигательные снаряды, мины, бомбы
Триален 106	Тротил Гексоген Алюминий	50 25 25	То же
Аммонал Ду-1	Тротил Аммиачная селитра Алюминий	20 70 10	»
S-1	Тротил Гексоген Алюминий	60 24 16	Морские снаряды, мины торпеды
S-34	Тротил Гексоген Алюминий	65 20 15	То же
S-17	Тротил Гексоген Алюминий	50 10 40	Фугасные авиабомбы, торпеды
Тротил	Тротил	100	Инженерные боеприпасы (подрывные шашки, петарды и т. п.)

из нитробензойных кислот и небольшого количества нитрокрезолов.

В результате окислительных процессов, связанных с разрушением бензольного ядра, при нитровании динитротолуола выделяются CO, CO_2, окислы азота и образуется тетранитрометан $C(NO_2)_4$, придающий тротилу запах окислов азота [165].

При изучении источника образования тетранитрометана в производстве тротила с использованием ^{14}C в качестве индикатора [166] установлено, что более 80% $C(NO_2)_4$ образуется из динитротолуола, полученного нитрованием *м*-нитротолуола. При нитровании чистого *п*-нитротолуола до тринитротолуола в две стадии получается 0,34% $C(NO_2)_4$ от веса тротила, о-нитротолуол дает 0,39%, а *м*-нитротолуол 0,65%.

Для определения степени участия каждого углеродного атома толуола в образовании $C(NO_2)_4$ были синтезированы четыре образца радиоактивного толуола



7-^{14}C 1-^{14}C 2,3,6,7-^{14}C 1,3,5-^{14}C

При нитровании этих образцов была установлена степень участия каждого углерода в образовании $C(NO_2)_4$, (%)

1-^{14}C	54,2	5-^{14}C	7,4
2-^{14}C	8,3	6-^{14}C	8,3
3-^{14}C	7,4	7-^{14}C	6,1
4-^{14}C	8,3		

и показано, что α тринитротолуол не образует $C(NO_2)_4$ даже в очень жестких условиях

Изомер ДНТ	2,3-	2,5-	3,4-	3,5-	2,4-
Содержание изомера в смеси %	1,16	0,56	2,20	0,08	96,0
Участие 1-С в образовании $C(NO_2)_4$, %	21,6	16,98	24,0	20,2	—
Участие 1-С данного изомера по отношению к его участию в 2,4- и 2-,6ДНТ, %	58,5	93,6	34,1	793,1	1

Из этих данных следует, что изомеры динитротолуола, полученные из м-нитротолуола хотя их и содержится в смеси динитротолуолов только 4%, способствуют образованию $C(NO_2)_4$ в значительно большей степени чем 2,4- и 2,6-динитротолуолы суммарное содержание которых составляет 96%

Основными примесями тротила, содержащимися в нем в значительных количествах, являются его несимметричные изомеры и динитротолуолы; так как несимметричные изомеры тринитротолуола, а также часть динитротолуолов образуются из *м*-нитротолуола, то этот последний и является главным источником примесей тротила. Действительно, если подвергнуть нитрованию мононитротолуол, освобожденный от мета-изомера, то без дальнейшей очистки можно получить тротил с температурой затвердевания выше 80°С.

Содержащиеся в тротиле-сырце несимметричные тринитротолуолы и другие примеси снижают температуру затвердевания тротила до 75—77°С, образуя с α-тринитротолуолом многокомпонентные эвтектические сплавы с низкой температурой плавления. Некоторые из этих сплавов при обычной температуре жидкие, имеют маслообразный вид, вследствие чего их называют тротиловым маслом.

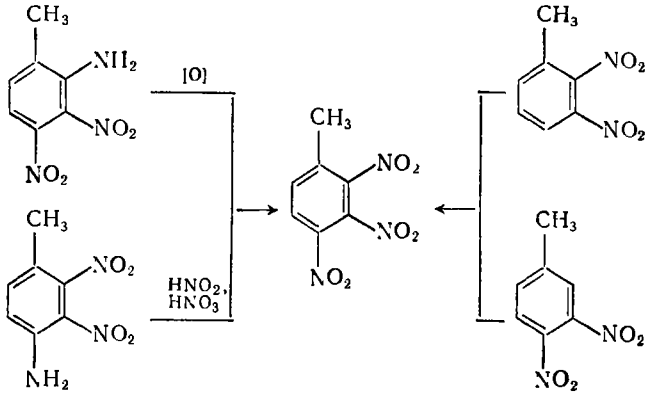
При хранении боеприпасов, снаряженных тротилом-сырцом, наблюдается вытекание тротилового масла, приводящее к снижению плотности и прочности разрывного снаряда, что делает такие боеприпасы опасными и неполноценными при стрельбе (отказы). У артиллерийских снарядов и мин это может быть причиной преждевременных взрывов при выстреле. Неполные взрывы и отказы обычно объясняются тем, что маслянистые примеси, заполняя зазор между взрывателем и разрывным зарядом, загораживают последний, а при проникновении во взрыватель маслянистые примеси пропитывают промежуточный детонатор и делают его плохо восприимчивым к капсюлю-детонатору. Преждевременные же разрывы можно объяснить тем, что при вытекании из снарядов маслянистых примесей нарушается монолитность разрывного за-

ряда, благодаря чему при выстреле могут произойти опасные перемещения взрывчатого вещества.

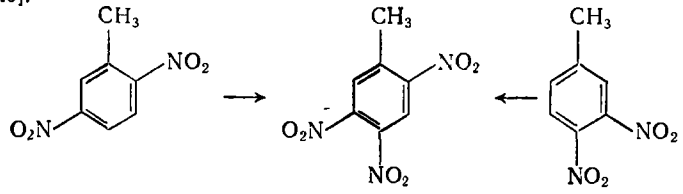
Вследствие указанных причин неочищенный тротил может применяться только для изготовления взрывчатых смесей, предназначенных к быстрому употреблению, например для взрывных работ. Тротил же, идущий для снаряжения боеприпасов, которые подлежат длительному хранению, должен быть обязательно подвергнут очистке. Для снаряжения боеприпасов применяют очищенный тротил, представляющий собой почти чистый симметричный α-изомер тринитротолуола.

Несимметричные тринитротолуолы и тетранитротолуол

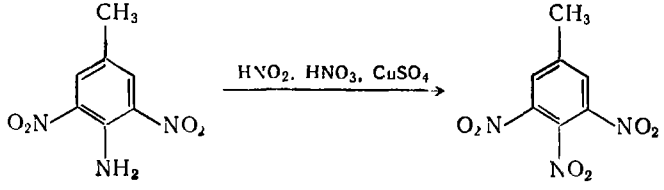
Для получения несимметричных тринитротолуолов и тетранитротолуола обычно используют косвенные препаративные методы. Прямым нитрованием динитротолуола получить тринитротолуолы трудно, а тетранитротолуол невозможно. Синтез 2,3,4-тринитротолуола может быть проведен путем окисления 3,4-динитро-*о*-толуидина или 2,3-динитро-*п*-толуидина, а также нитрованием 2,3- и 3,4-динитротолуолов [162, 166, 167].



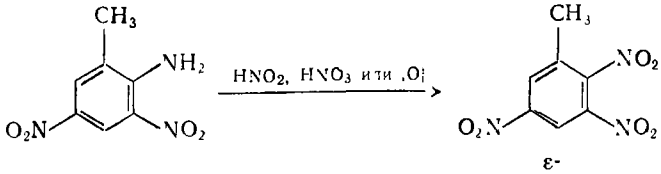
Синтез 2,4,5-тринитротолуола проводят нитрованием 2,5- или 3,4-динитротолуолов [45]:



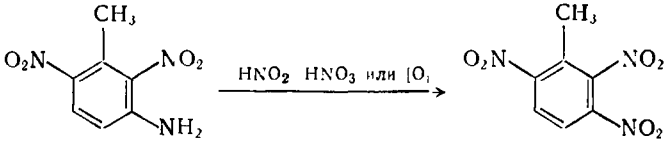
3,4,5-Тринитротолуол получают окислением 3,5-динитро-*п*-толуидина [168]:



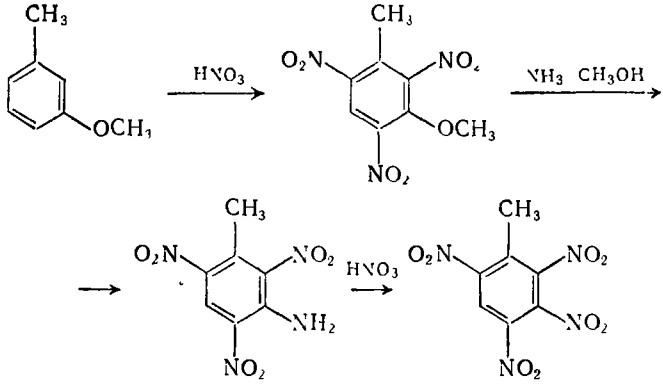
2,3,5-Тринитротолуол получают также окислением 3,5-динитро-*о*-толуидина [165, 169]



и, наконец, 2,3,6 тринитротолуол — окислением 2,6-динитро *м* толуидина [27, 170]



Тетранитротолуол получают из метилового эфира *м*-крезола [171]·



Выход составляет 85% от теоретического, конечный продукт перекристаллизовывают из азотной кислоты (плотность 1,40) и получают продукт с температурой плавления 136,5 °С При нагревании с водой он медленно гидролизуется, превращаясь в тринитрокрезол За 24 ч при 80 °С гидролизуется 57% тетранитротолуола

Тетранитротолуол — более мощное взрывчатое вещество, чем тротил, но вместе с тем более чувствительное к механическим воздействиям и менее химически стойкое; он дает расширение в бомбе Трауцля 327 мл и взрывается от груза в 2 кгс, падающего с высоты 50 см.

Закономерности процесса нитрования и факторы, влияющие на технологическое сформление прсцесса

Нитрование толуола до мононитротолуола [13, 34, 172—178]. При нитровании толуола до мононитротолуола получаются три изомера: орто-, пара- и мета-, с преимущественным преобладанием орто-изомера. Мета-изомер образуется в относительно небольших количествах, но так как при его дальнейшем

нитровании получаются несимметричные тринитротолуолы, то образование его нежелательно.

Основные работы по исследованию закономерностей реакции нитрования толуола до мононитротолуола были направлены главным образом на выявление условий наименьшего выхода мета-изомера. Когда непрерывные процессы нитрования стали доминирующими и встал вопрос о рациональных конструкциях нитраторов, началось исследование кинетики нитрования, в основном в гетерогенной среде, что воспроизводит промышленные условия.

Для определения места протекания реакции нитрования толуола серно-азотными кислотными смесями промышленных составов Е. Ю. Орлова и В. П. Дубина исследовали растворимость толуола, распределение компонентов между слоями, влияние перемешивания и соотношения объемов органического и кислотного слоев на скорость реакции.

Растворимость толуола в серной кислоте различной концентрации при 55 °С показана на рис 28, из которого видно, что до концентрации кислоты 80% растворимость толуола очень низка, а так как нитрование обычно ведется кислотной смесью, содержащей более 20% воды, то, следовательно, оно проходит в гетерогенных условиях

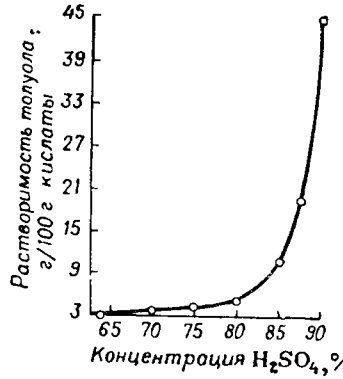


Рис. 28. Растворимость толуола в серной кислоте различной концентрации при 55 °С.

Скорость нитрования толуола в гетерогенных условиях резко зависит от интенсивности перемешивания и модуля ванны (отношение объема минерального слоя к объему органического) Влияние интенсивности перемешивания на степень пронитрованности толуола при 30 °С и модуле ванны 3 кислотной смесью состава 64% H_2SO_4, 11% HNO_3, 25% H_2O ($\Phi = 69$) — за 30 мин показано на рис 29, *а* Влияние модуля ванны на степень пронитрованности толуола при 30 °С кислотной смесью состава 55% H_2SO_4, 20% HNO_3, 25% H_2O ($\Phi = 68$) — за 50 мин показано на рис 29. *б* Из рисунка видно, что чем выше интенсивность перемешивания и больше объемная доля неорганического слоя, тем выше скорость реакции нитрования толуола

Коэффициент распределения азотной кислоты между толуольным и сернокислотным слоями (при 5 °С и концентрации H_2SO_4 70%) равен 0,066. Это указывает на то, что азотная кислота при гетерогенном нитровании толуола лишь в незначительной степени переходит в органический слой и поэтому доля протекающей там реакции практически равна нулю.

Низкая растворимость толуола в серной кислоте умеренных концентраций, отсутствие перехода азотной кислоты в органический слой, а также резкая зависимость скорости реакции нитрования толуола от интенсивности перемешивания и объемной доли минерального слоя позволяют предположить, что реакция нитрования толуола в гетерогенных условиях протекает на поверхности раздела слоев. Скорость в этом случае будет определяться

концентрацией реагирующих компонентов на этой поверхности, которая, в свою очередь, определяется скоростью диффузии реагирующих компонентов из глубины слоя к поверхности раздела и скоростью отхода от нее продуктов реакции

Указанные процессы, а также состояние реагирующих компонентов зависят от температуры, концентрации кислотной смеси и интенсивности перемешивания. Зависимость скорости нитрования толуола от температуры (время 30 мин, Ф = 70,9, модуль ванны 67,9) показана на рис. 30, *а*, от фактора нитрующей активности кислотной смеси (при 55 °С и времени 30 мин) — на рис. 30, *б*

Изменение фактора нитрующей активности с 64,5 до 74 вызывает изменение скорости в 2,2 раза Сравнение величин скорост

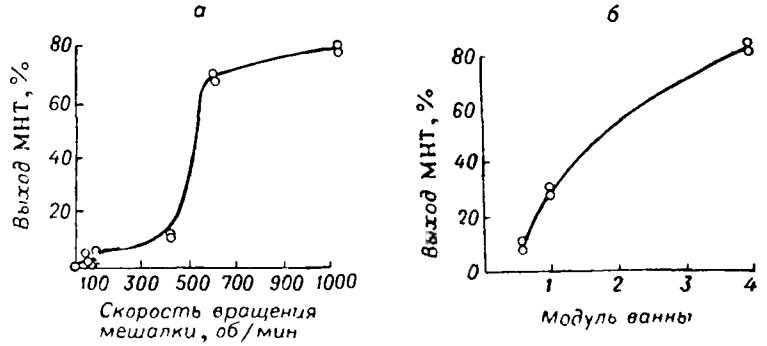


Рис. 29. Влияние интенсивности перемешивания (*а*) и модуля ванны (*б*) на степень нитрования толуола.

реакции нитрования толуола в гетерогенных и гомогенных условиях показывает, что скорость реакции в гетерогенных условиях меньше, чем в гомогенных. Так, для кислотной смеси с Ф = 73 при 55 °С скорость нитрования меньше в 4 раза. Исследовано влияние на скорость гетерогенного нитрования толуола нитрозилсерной кислоты, присутствующей обычно в кислотных смесях, приготовленных из отработанных кислот высшей стадии нитрования [87]

Установлено, что скорость мононитрования толуола при 35 °С с добавлением нитрозилсерной кислоты увеличивается до содержания ее около 4,0 мол.%, а затем падает. Присутствие нитрозилсерной кислоты в кислотной смеси может вызвать побочную реакцию с толуолом — комплексообразование Комплекс имеет состав $(C_6H_5CH_3)\cdot(NO\cdot SO_4H)_2(H_2SO_4)_3$ и при температуре выше 65 °С в отсутствие нитрующей формы азотной кислоты переходит в смолообразный продукт [176]

Как уже указывалось, производство тротила усложняется в первой ступени нитрования нежелательным образованием *м*-нитротолуола. Образование 5—6% этого изомера в дальнейшем приводит к образованию 5—6% несимметричных тринитротолуолов,

загрязняющих тротил. Зависимость температуры затвердевания тротила от содержания в нем несимметричных изомеров, полученных из *м*-нитротолуола, приведена ниже [180]:

Добавлено *м*-нитротолуола, %	0	2,11	3,22	4,58	5,75
Температура затвердевания тротила, °С	80,80	79,87	79,26	78,70	78,13

Согласно этим данным, температура затвердевания тротила снижается присутствующими несимметричными изомерами по следующей зависимости: $t_{затв} = 80{,}80 - 0{,}465\ c$, где c — содержание *м*-нитротолуола в исходном мононитротолуоле, % [180]

На изомерный состав нитротолуола значительное влияние оказывает температура нитрования толуола [181].

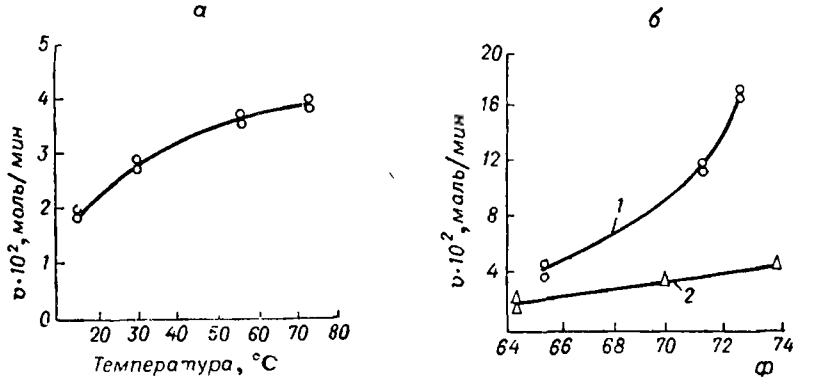


Рис. 30. Влияние температуры (*а*) и фактора нитрующей активности Ф (*б*) на скорость нитрования толуола *v*:
1 — гомогенные условия, *2* — гетерогенные условия

Ниже приведен изомерный состав мононитротолуола при нитровании толуола серно-азотной кислотной смесью с Ф = 72,5

Температура, °С	−30	0	30	80
Состав мононитротолуола, %				
орто-изомер	55,6	56,0	56,9	57,5
пара-изомер	41,7	40,9	39,9	38,5
мета-изомер	2,7	3,1	3,2	4,0

Исследование скорости нитрования толуола при 0 и 30 °С и определение изомерного состава позволило рассчитать в уравнении Аррениуса* коэффициент A для вступления нитрогруппы в различные положения относительно CH_3 [180]. Согласно полученным

* Уравнение Аррениуса $\ln K = nAe^{-\frac{E}{RT}}$, где K — константа скорости реакции замещения, E — энергия активации, A — коэффициент, не зависящий от температуры T — абсолютная температура, R — газовая постоянная, n — число, соответствующее вероятности замещения, например для орто- и мета замещения $n = 2$ для пара замещения $n = 1$.

данным, $A_o = 2{,}90$, $A_п = 2{,}70$, а энергия активации для соответствующих положений будет: $E_м - E_o = 917$ ккал/(моль·град) $E_м - E_п = 1103$ кал/(моль·град).

Из этих данных может быть сформулировано следующее правило, понижение температуры нитрования способствует увеличению выхода *п*-нитротолуола и понижению выхода о- и *м*-нитротолуола.

Ингольд [182] приводит следующие величины относительной скорости замещения водорода, стоящего в различных положениях в молекуле толуола, по сравнению со скоростью замещения водорода в бензоле (%):

Орто-замещение	43
Мета-замещение	3
Пара-замещение	55

Робертс и др [183] определяли количество образующегося при нитровании толуола мета-изомера методом изотопного разбавления. Они нитровали радиоактивный толуол — 1-^{14}C серно-азотной кислотной смесью при различных температурах, результаты их работы приведены ниже:

Температура, °С	0	30	45	60
Выход смеси нитротолуолов, % . .	100	92	84	—
Содержание *м*-нитротолуола в смеси нитротолуолов, %	2,08	3,44	4,18	4,70

На соотношение изомеров, получающихся при нитровании толуола, оказывает влияние также состав нитрующей кислоты. Этот факт был замечен еще в прошлом веке [184] на примере выхода о-нитротолуола При нитровании чистой азотной кислотой вместо серно-азотной кислотной смеси выход *о*-нитротолуола увеличивался от 60 до 66%.

Согласно данным Е Ю. Орловой и В. П. Дубиной значительное влияние на выход *м*-нитротолуола оказывает фактор нитрующей активности кислотной смеси Повышение Ф с 68 до 82 при нитровании толуола серно-азотными кислотными смесями, содержащими 10% HNO_3 при 55 °С, снижает выход мета-изомера в 2,4 раза (рис. 31).

Влияние состава кислотной смеси и температуры нитрования на выход *м*-нитротолуола (%) приведено ниже:

	0 °С	20 °С
94%-ная HNO_3 [74]	2,5	4,3
Серно-азотная кислотная смесь [185]		
а) 23,8% HNO_3, 58,7% H_2SO_4; 17,5% H_2O (Ф = 70,5)	4,5	4,5
б) 13,7% HNO_3 64,4% H_2SO_4; 21,9% H_2O (Ф = 76,0)	3,3	3,9

Нитротолуол, состоящий только из *о*- и *п*-изомеров (88 и 12% соответственно), был получен при нитровании толуола раствором азотной кислоты в уксусном ангидриде [186]. Этот результат был проверен при нитровании толуола смесью из 32% HNO_3, 68%

$(CH_3CO)_2O$ при 10 °С, и при этом получили мононитротолуол без мета-изомера [187] Дальнейшее нитрование полученного мононитротолуола дало тринитротолуол высокой степени чистоты.

Влияние на выход *м*-нитротолуола оказывают также различные добавки. Так, согласно Е. Ю. Орловой и В. П. Дубиной, добавление нитрита натрия в серно-азотную кислотную смесь вызывает уменьшение выхода мета-изомера.

Ниже показано влияние добавки нитрита натрия на выход *м*-нитротолуола (нитрование при 55 °С кислотной смесью с Ф = 73, содержащей 10% HNO_3):

Добавлено $NaNO_2$, % . . .	0	1,5	3,0	4,5	5,9	7,2	8,6	11,0
Выход *м*-нитротолуола	5,4	4,3	4,1	3,5	2,8	—	2,7	2,6
Температура затвердевания ТНТ, °С	78,0	78,6	78,75	78,75	78,93	78,45	78,20	77,9

Оптимальное количество нитрита натрия, обеспечивающее получение тротила сырца с максимальной температурой затвердевания (около 79 °С), составляет 6% Дальнейшее повышение добавки нитрита натрия вызывает появление в тротиле продуктов окисления и продуктов нитрования в боковой цепи, что снижает температуру затвердевания тротила

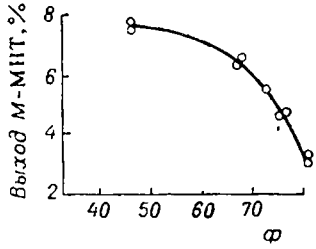


Рис. 31 Влияние фактора нитрующей активности Ф на выход *м*-нитротолуола.

Влияние добавки нитрита натрия на выход *м*-нитротолуола можно объяснить с позиции Брауна [188], считающего (правда, для случая алкилирования), что количество образующегося мета изомера обусловливается избирательностью действия электрофильного заместителя, атакующего толуол При этом чем более активен реагент, тем в большей степени идет замещение в мета положение Активность же атакующего реагента определяется степенью его электрофильности Если принять, что при добавлении $NaNO_2$ нитрование толуола будет идти не только за счет катиона NO_2^+ (образующегося из HNO_3), но и за счет NO^+ и NO_2 (образующихся из $NaNO_2$), то реакция с последними, как менее электрофильными реагентами, должна привести к меньшему выходу мета изомера

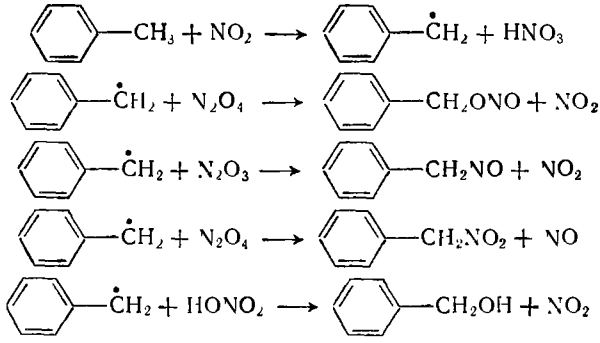
Исследование влияния ионов металлов на ориентацию нитрогруппы в нитротолуоле показало, что при гетерогенном нитровании толуола водной азотной кислотой только соли двухвалентной ртути ускоряют реакцию, обогащая нитропродукт *п*-нитротолуолом [189]. В этой работе изучены также механизм и кинетика каталитической реакции нитрования толуола.

Применение для нитрования толуола разбавленной азотной кислоты (70% HNO_3) приводит к образованию продуктов окисления, главным образом бензойной кислоты [190]. Еще более разбавленная кислота (32% HNO_3) при повышенной температуре (105 °С) вызывает нитрование боковой цепи, образуется фенилнитрометан. Последний образуется также и при нитровании толуола двуокисью азота [191].

Ниже приведен состав продуктов нитрования толуола разбавленной азотной кислотой·

Температура, °С	14—15	105—110
Продукты нитрования, %		
фенилнитрометан	9	5
нитротолуол	46,2	40
непрореагировавший толуол	17	3

В работе [192] исследовано влияние состава разбавленных нитрующих серно-азотных кислотных смесей на интенсивность нитрования толуола (в открытом сосуде и в запаянной трубке) в ядро и боковую цепь и окисление последней По мнению А И Титова, эти реакции идут по радикальному механизму, через посредство окислов азота и могут привести к образованию следующих продуктов·



Найдено, что реакции боковой цепи и кольца толуола с кислотной смесью ускоряются при добавлении серной кислоты, что способствует усилению перехода HNO_3 в катион нитрония NO_2^+. В открытом сосуде (без давления) фенилнитрометан образуется предпочтительнее при действии разбавленной серно-азотной смеси, чем разбавленной азотной кислоты

Добавление воды в кислотную смесь способствует развитию реакций в боковой цепи В присутствии более 80% воды реакция в кольце практически прекращается

Высокая температура, повышенное давление и отсутствие перемешивания также способствуют развитию реакций в боковой цепи Это указывает на то, что реакции в боковой цепи идут преимущественно в органическом слое, куда переходят из минерального слоя окислы азота. Основными продуктами реакции боковой цепи являются фенилнитрометан и на первой стадии бензилнитрит, окисляющийся затем в бензойную кислоту Фенилнитрометан также окисляется в бензойную кислоту, но более медленно. Присутствие больших количеств серной кислоты в кислотной смеси вызывает вторичные реакции.

Результаты исследования взаимодействия толуола с 20%-ной азотной кислотой при 90 °С в запаянной трубке и открытом сосуде приведены ниже:

	В запаянной трубке	В открытом сосуде
Время, ч	1,0	18,0
Степень превращения толуола, вес %	0,75	0,49
Селективный состав, вес. %		
бензиловый спирт	21,6	20,2
бензальдегид	14,0	23,0
бензойная кислота	Не обнаружено	
фенилнитрометан	51,6	37,5
нитротолуолы	12,8	19,2

Влияние перемешивания на состав продуктов нитрования толуола (вес.%) при 90 °С (кислотная смесь $HNO_3 : H_2SO_4 . H_2O = 4,2 : 8,0 : 87,2$) характеризуется следующими данными

	Энергичное перемешивание	Умеренное перемешивание	Без перемешивания
Толуол	96,2	85,7	87,8
Бензиловый спирт	0,08	0,92	0,85
Бензальдегид	0,78	1,71	1,22
Бензойная кислота	0,18	0,56	1,78
Фенилнитрометан	1,73	11,0	7,72
Нитротолуолы	0,94	0,75	0,44
Неизвестные вещества	—	0,30	0,21

На основании проведенных исследований можно вывести следующие закономерности процесса нитрования толуола до мононитротолуола в гетерогенных условиях.

1. Скорость процесса, по-видимому, определяется скоростью диффузии компонентов к зоне реакции, так как нитрование идет главным образом на поверхности раздела слоев.

2. Скорость нитрования в гетерогенных условиях сравнительно мало зависит от температуры, в то же время с понижением температуры снижается выход *м*-нитротолуола. Следовательно, целесообразно проведение нитрования толуола при низкой температуре. Это будет способствовать снижению выхода *м*-нитротолуола и сравнительно мало повлияет на скорость нитрования.

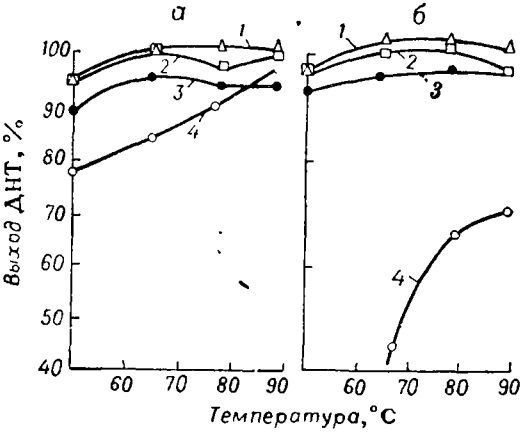


Рис. 32. Влияние температуры на выход динитротолуола при нитровании *п*-нитротолуола (*а*) и *о*-нитротолуола (*б*) серно-азотной кислотной смесью с различной концентрацией серной кислоты
1—96%, *2*—90%; *3*—85%; *4*—80%.

3. Повышение фактора активности кислотной смеси способствует снижению содержания *м*-нитротолуола и улучшению качества тротила-сырца.

4. Целесообразно применение наиболее интенсивного перемешивания для увеличения скорости реакции, особенно при низкотемпературном режиме нитрования. Это приведет к увеличению производительности системы.

Нитрование мононитротолуола до динитротолуола [174, 175, 193] Исследованием реакции нитрования мононитротолуола до динитротолуола занимались относительно мало, что до некоторой

степени понятно, так как в производстве тротила эта стадия является средним звеном между первой и третьей. Мононитротолуол поступает из первой стадии, а серная кислота — в виде отработанной кислоты из третьей. Нитрование мононитротолуола до динитротолуола обычно проводят, используя всю отработанную кислоту от третьей стадии и азотную кислоту. Больших затруднений для производственного осуществления эта стадия не представляет.

Кобе с сотрудниками [193] установили, что орто- и пара-изомеры нитротолуола нитруются практически с одинаковой скоростью, причем выход динитротолуола в сравнительно оптимальных условиях из орто-изомера 100, а из пара-изомера 98%. Кобе отмечает, что при нитровании *п*-нитротолуола образуется только 2,4-динитротолуол, из которого затем получается только α-тринитротолуол, а при нитровании о-нитротолуола образуются 2,4- и 2,6-динитротолуолы, которые при дальнейшем нитровании дают также только α-тринитротолуол. Однако в более поздних работах этого автора [194—196] при определении изомерного состава продуктов нитрования *п*- и *о*-нитротолуолов методом изотопного разбавления было установлено, что при нитровании *п*-нитротолуола образуется еще около 0,2% 3,4-динитротолуола, а из *о*-нитротолуола — около 0,4% 2,3-динитротолуола.

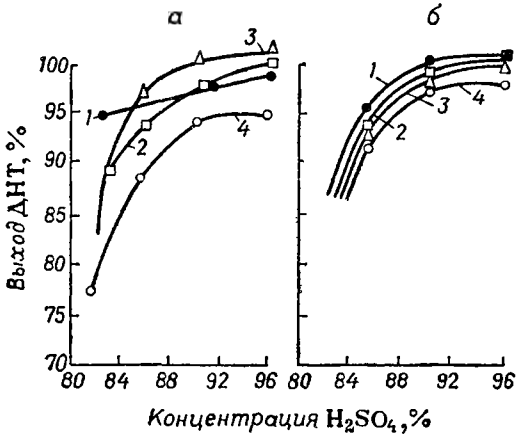


Рис. 33. Влияние концентрации серной кислоты на выход динитротолуола при нитровании *п*-нитротолуола (*а*) и *о*-нитротолуола (*б*) при разных температурах:
1—90 °С; *2*—78 °С; *3*—65 °С, *4*—50 °С.

Определен [197] изомерный состав динитротолуолов, полученных при нитровании трех изомеров нитротолуола, и относительные скорости их взаимодействия с серно-азотной смесью. На рис. 32, 33 показано влияние температуры и концентрации серной кислоты на выход динитротолуола, полученного из *о*- и *п*-нитротолуолов.

А. Г. Горстом и А. И. Труфановой исследована кинетика нитрования *п*-нитротолуола в гетерогенных условиях и установлено влияние на скорость нитрования фактора нитрующей активности (рис. 34), температуры (рис. 35) и интенсивности перемешивания (рис. 36).

Данные этих опытов показывают, что скорость реакции нитрования мононитротолуола в гетерогенных условиях, так же как и

толуола, зависит от интенсивности перемешивания (величины поверхности раздела слоев). Хотя эта зависимость несколько менее резкая, чем для толуола, все же можно сделать вывод, что нитрование в значительной степени протекает возле поверхности раздела слоев. Наряду с этим идет нитрование и в минеральном слое, где концентрация мононитротолуола в условиях процесса достаточно высокая (см. растворимость мононитротолуола в серной кислоте, стр. 156).

Нитрование динитротолуола до тринитротолуола [175, 198—202]. Нитрование динитротолуола — наиболее медленная стадия

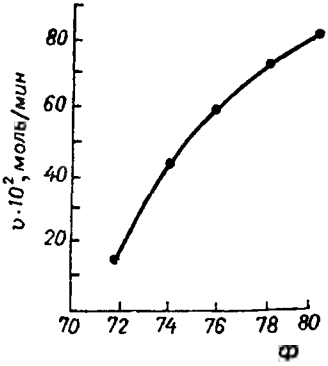


Рис. 34 Влияние фактора нитрующей активности Ф на скорость нитрования *п*-нитротолуола *v* при 70 °С.

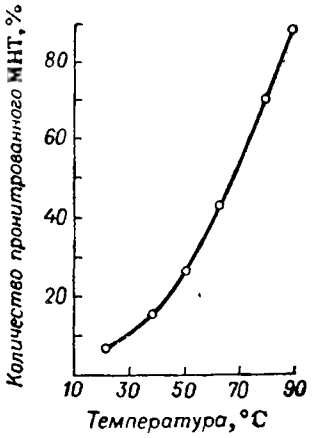


Рис. 35. Влияние температуры на скорость нитрования *п*-нитротолуола.

процесса получения тротила вследствие резкого торможения скорости вступления третьей нитрогруппы двумя другими нитрогруппами, уже имеющимися в бензольном ядре. Это наглядно видно на примере нитрования динитротолуола концентрированной азотной кислотой, которая взаимодействует с ним с незначительной скоростью. Повышение температуры мало изменяет эту скорость, а лишь способствует развитию сильных окислительных процессов [198, 200] Серно-азотные кислотные смеси, особенно концентрированные, нитруют динитротолуол с большей скоростью, чем чистая азотная кислота. Скорость нитрования в гомогенных условиях зависит от концентрации серной кислоты и, по Беинету и Бранду [199], следует закономерности, показанной на рис. 37. Авторы проводили нитрование 0,4 моль динитротолуола 0,2 моль HNO_3, растворенной в 16,8 моль H_2SO_4 различной концентрации при 90 °С.

Указанная закономерность, согласно работе Е. Ю. Орловой [200], изменяется при увеличении концентрации HNO_3 в кислотной смеси Скорость нитрования при 90 °С 0,7 моль динитротолуола 3,8 моль HNO_3, растворенной в 12 моль H_2SO_4, увеличивается при переходе от 87- к 100%-ной H_2SO_4 (рис. 38). Максимум скорости нитрования в пределах этих концентрации отсутствует.

Путем расчета нетрудно показать, что в серно-азотных кислотных смесях с большим количеством HNO_3 только часть ее превращена в активную форму NO_2^+.

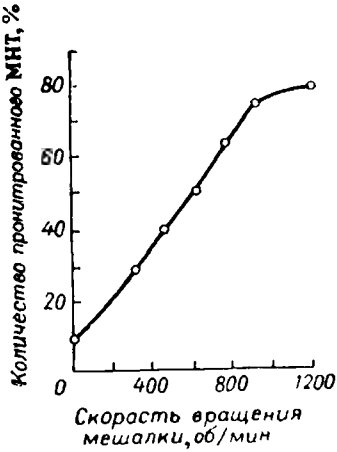


Рис. 36. Влияние интенсивности перемешивания на скорость нитрования *п*-нитротолуола.

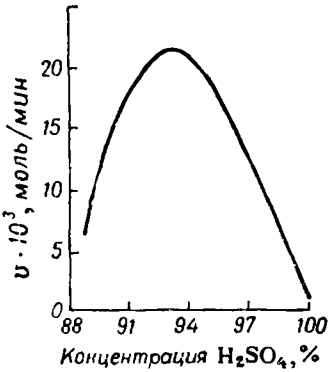


Рис. 37. Влияние концентрации серной кислоты на скорость нитрования динитротолуола *v* в гомогенных условиях (кислотные смеси с малым содержанием HNO_3).

В работе [203] описан метод расчета верхнего предела содержания азотной кислоты в серно азотных кислотных смесях, до которого еще происходит ее полная ионизация

По мере увеличения концентрации H_2SO_4 доля NO_2^+ увеличивается и скорость нитрования соответственно растет. Максимум скорости нитрования в этих условиях, очевидно, сдвинется в область более высоких концентраций серной кислоты.

В производстве тротила нитрование динитротолуола, так же как толуола и мононитротолуола, осуществляется в гетерогенных условиях. Скорость процесса в этом случае складывается из скоростей процессов диффузии реагирующих компонентов из одного слоя в другой и затем нитрования. Общая скорость определяется скоростью наиболее медленного процесса. Если скорость нитрова-

ния больше скорости диффузии, то обычно реакция протекает на поверхности раздела, как это имеет место для случая нитрования толуола и мононитротолуола. При малой скорости нитрования реакция будет происходить в объеме того слоя, в котором имеются реагирующие компоненты.

Скорость нитрования динитротолуола в гетерогенных условиях практически мало зависит от интенсивности перемешивания (рис. 39). Это позволяет считать, что основная часть динитротолуола нитруется не на поверхности раздела, а в объеме слоев. Перемешивание же необходимо для облегчения диффузии реагирующих компонентов в зону реакции.

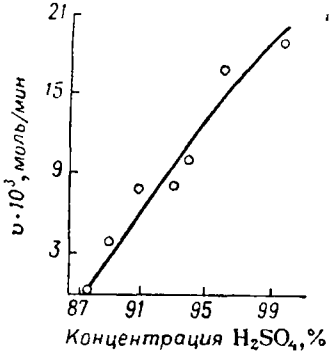


Рис. 38. Влияние концентрации серной кислоты на скорость нитрования динитротолуола v в гомогенных условиях (кислотные смеси с большим содержанием HNO_3).

Динитротолуол хорошо растворяется в серной кислоте, тринитротолуол — значительно хуже (рис. 40). Растворимость сплавов динитротолуол — тринитротолуол лежит между величинами растворимости чистого динитротолуола и чистого тринитротолуола и определяется составом сплава. С увеличением содержания тринитротолуола растворимость сплава уменьшается, значительное снижение растворимости наблюдается при добавлении к динитротолуолу 20—30% тринитротолуола.

Ниже показана растворимость сплава динитротолуола с тринитротолуолом в серной кислоте:

Содержание динитротолуола в сплаве, %	100	76	55	35	16,6	0
Растворимость, %						
87%-ная H_2SO_4	10,7	9,0	8,7	7,7	6,9	6,1
91%-ная H_2SO_4	21,5	16,0	14,7	12,0	11,5	10,6
95%-ная H_2SO_4	54,0	36,0	30,4	25,7	22,5	19,7

Дальнейшее изменение растворимости происходит более плавно и снижается пропорционально увеличению содержания тринитротолуола в сплаве. Растворимость нитропродуктов сильно зависит от концентрации серной кислоты и значительно меньше от температуры.

При частичном растворении сплава динитротолуол — тринитротолуол происходит распределение динитротолуола между слоями. Динитротолуол, как продукт, обладающий большей растворимостью, в большем количестве переходит в минеральный слой, чем тринитротолуол. Таким образом, минеральный слой по сравнению с органическим обогащается динитротолуолом. Тем не менее коэффициент распределения динитротолуола (отношение содержания динитротолуола в минеральном слое к таковому в органическом

слое) вследствие низкой растворимости сплавов в серной кислоте очень мал (0,3—0,4), что указывает на сравнительно небольшую концентрацию динитротолуола в минеральном слое Зависимость коэффициента распределения динитротолуола и рас-

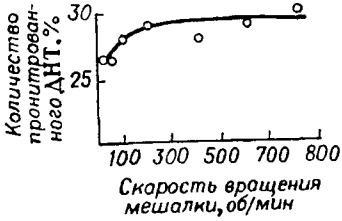


Рис. 39. Влияние интенсивности перемешивания на скорость нитрования динитротолуола в течение 40 мин при 90 °С и модуле ванны 1,5 кислотной смесью состава 81% H_2SO_4, 16% HNO_3 и 3% H_2O.

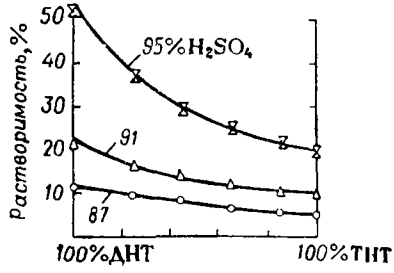


Рис. 40. Растворимость динитротолуола и его сплавов с тринитротолуолом в серной кислоте различной концентрации.

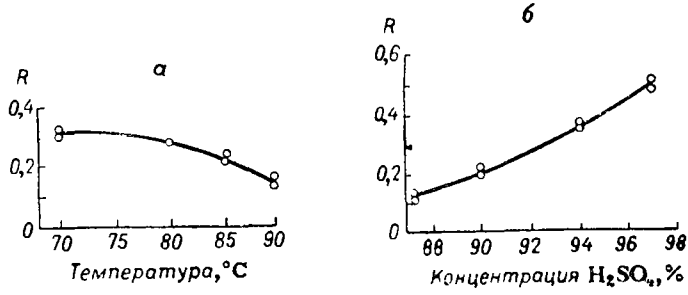


Рис. 41. Влияние температуры (*а*) и концентрации H_2SO_4 (*б*) на коэффициент распределения динитротолуола R между минеральным и органическим слоями.

творимости сплава динитротолуол — тротил (1 : 1) в 90%-ной H_2SO_4 от температуры показана ниже (см. также рис. 41, *а*):

Температура, °С	70	80	85	90
Растворено сплава, %	16,8	17,9	19,3	19,0
в том числе				
динитротолуола	13,3	12,9	11,9	8,9
тринитротолуола	5,0	5,0	7,4	10,1
Коэффициент распределения $R_д$ . .	0,31	0,29	0,26	0,18

На рис. 41, *б* показано влияние на коэффициент распределения концентрации серной кислоты при 90 °С,

Влияние содержания HNO_3 в кислотной смеси на скорость образования тринитротолуола видно из следующих данных:

Содержание HNO_3 в кислотной смеси, %	6,1	9,3	16,7	22,7	35,6	35,6	35,6	38,8	41,5
Получено тринитротолуола, моль/л:									
гомогенная среда	0,420	0,455	0,510	0,535	0,375	0,361	—	—	—
гетерогенная среда	0,326	0,394	0,450	0,435	0,550	0,535	0,524	0,492	0,3
Коэффициент распределения HNO_3 R_a	1,24	1,20	1,62	0,84	0,99	0,99	0,99	0,91	1,05

Таким образом, коэффициент распределения азотной кислоты между минеральным и органическим слоями для случая нитрования динитротолуола в среде 93%-ной H_2SO_4 при 90 °С равен примерно единице, что указывает на большую степень поглощения азотной кислоты органическим слоем.

В гомогенных и гетерогенных условиях с увеличением концентрации HNO_3 в кислотной смеси скорость реакции увеличивается до известного предела, а затем падает (рис. 42). В гетерогенных условиях максимум скорости нитрования отодвигается в сторону смесей, содержащих больше HNO_3. Подсчет концентрации HNO_3 в минеральном слое по коэффициенту распределения показывает, что она равна той же величине, что и концентрация HNO_3, при которой скорость нитрования в гомогенной среде достигает максимума.

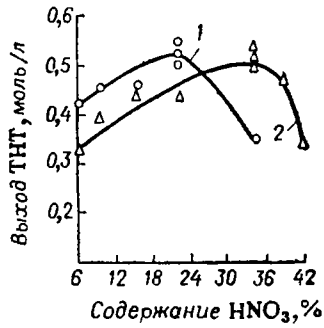


Рис. 42. Влияние содержания HNO_3 в кислотной смеси на скорость нитрования динитротолуола до тринитротолуола:
1 — гомогенные условия, *2* — гетерогенные условия

Максимальная скорость нитрования, наблюдаемая при концентрации HNO_3 около 22% (см. рис. 42), соответствует максимальному содержанию NO_2^+ в смеси, что видно из данных изменения концентрации NO_2^+ в серно-азотной кислотной смеси [213]

Состав кислотной смеси, %:							
H_2SO_4	95	90	85	80	60	40	20
HNO_3	5	10	15	20	40	60	80
Количество HNO_3, превращенной в NO_2^+, %	100	100	80	62,5	28,8	16,7	9,8
Концентрация NO_2^+, %	5	10	12,0	12,5	11,52	10,02	7,8

Таким образом, при нитровании в гетерогенных условиях снижение концентрации HNO_3 в минеральном слое уменьшает скорость нитрования динитротолуола, основная масса которого нитруется, по-видимому, в минеральном слое. Вследствие этого

уменьшение скорости нитрования в гетерогенных условиях по сравнению со скоростью в гомогенных условиях явно заметно при малом количестве HNO_3. В этом случае, очевидно, благодаря значительному растворению в органическом слое азотной кислоты, последняя остается в минеральном слое в очень малом количестве. При большом избытке азотной кислоты резкой разницы в степени пронитрованности динитротолуола в гетерогенной и гомогенной среде не наблюдается, так как, несмотря на растворение кислоты в органическом слое, в минеральном слое остается избыточное против необходимого для нитрования количество азотной кислоты и поэтому имеет место высокая пронитрованность.

Скорость нитрования динитротолуола в гетерогенных условиях может быть выражена уравнением:

$$\frac{d[\text{ТНТ}]}{d\tau} = K[\text{ДНТ}][NO_2^+]$$

Когда органический слой состоит только из динитротолуола, [ДНТ] = const, тогда $\frac{d[\text{ТНТ}]}{d\tau} = K[NO_2^+]$, т е уравнение имеет первый порядок по HNO_3.

Так как азотная кислота также распределена между слоями, то при большой концентрации HNO_3 в смеси $[NO_2^+] = \text{const}$ и порядок реакции будет нулевым Когда органический слой состоит из сплава динитротолуола с тринитротолуолом, то [ДНТ] = f[ТНТ], так как динитротолуол распределяется между слоями

Если общее количество динитротолуола — [ДНТ], объемы минерального и органического слоев $v_м$ и $v_о$, а к моменту времени τ прореагировало x динитротолуола то количество его в минеральном слое $[\text{ДНТ}]_м$, а в органическом $[\text{ДНТ}] - [\text{ДНТ}]_м - x$

По закону распределения:

$$\frac{[\text{ДНТ}]_м}{v_м} : \frac{[\text{ДНТ}] - [\text{ДНТ}]_м - x}{v_о} = R_д$$

где $R_д$ — коэффициент распределения динитротолуола

Отсюда

$$[\text{ДНТ}]_м = \frac{v_м R_д}{v_о + v_м R_д}([\text{ДНТ}] - x)$$

Следовательно, скорость нитрования в минеральном слое

$$\frac{dx}{d\tau} = K[\text{ДНТ}]_м = K\frac{v_м R_д}{v_о + v_м R_д}([\text{ДНТ}] - x)$$

и после интегрирования

$$K\tau = \frac{v_о + v_м R_д}{v_м R_д} \ln \frac{[\text{ДНТ}]}{[\text{ДНТ}] - x}$$

Если $v_о = v_м$, то

$$K = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{1 + R_д}{R_д} \ln \frac{[\text{ДНТ}]}{[\text{ДНТ}] - x}$$

Следовательно, в этом случае реакция протекает как в гомогенной среде по первому порядку, но медленнее, и тем медленнее, чем меньше $R_д$, т е чем меньше концентрация [ДНТ] в минеральном слое В серно азотной смеси с малым содержанием азотной кислоты реакция нитрования имеет второй порядок

и скорость вычисляется по уравнению:

$$\frac{dx}{d\tau} = K \frac{v_м R_д}{v_о + v_м R_д} ([\text{ДНТ}] - x)([NO_2^+] - x)$$

Максимум скорости нитрования при определенной концентрации серной кислоты и небольшом количестве HNO_3, как это имеет место в гомогенных условиях, в гетерогенных условиях отсутствует (табл. 14, рис. 43).

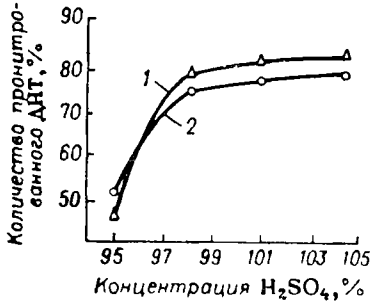


Рис. 43. Влияние концентрации серной кислоты на скорость нитрования динитротолуола, находящегося в сплаве с тринитротолуолом, при 100 °С, содержании HNO_3 в кислотной смеси 10% и гетерогенных условиях.

Состав сплава *1*—8,2% ДНТ и 91 8% ТНТ; *2*—16,6% ДНТ и 83,4% ТНТ.

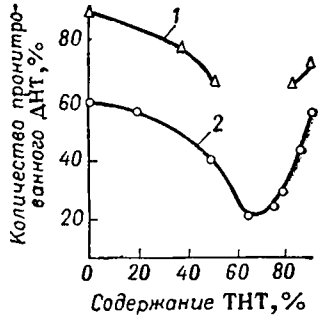


Рис. 44. Влияние добавки тринитротолуола на скорость нитрования динитротолуола при различной концентрации H_2SO_4.

1—95% H_2SO_4, *2*—88,5% H_2SO_4.

Тринитротолуол тоже оказывает значительное влияние на скорость нитрования динитротолуола в гетерогенных условиях, причем влияние его несколько своеобразно (рис. 44): добавление к динитротолуолу до 70% тринитротолуола вызывает падение степени пронитрованности более чем в два раза. Дальнейшее

Таблица 14

Влияние концентрации H_2SO_4 в серно-азотной кислотной смеси на скорость нитрования динитротолуола

Содержание тринитротолуола в исходном динитротолуоле, %	Пронитровало динитротолуола за 30 мин (%) при различной концентрации H_2SO_4					
	87%	91%	95%	98%	101%	104%
0	7,8	27,1	22,0	—	—	—
24	7,1	19,5	22,0	—	—	—
45	2,0	18,2	22,0	—	—	—
64	0	17,5	27,5	—	—	—
84	0	26,0	48,3	74,0	75,0	78,4
92	—	—	47,0	81,0	82 7	83,9

увеличение добавки вызывает повышение степени пронитрованности динитротолуола, которая при содержании в сплаве 91% тринитротолуола почти равна степени пронитрованности чистого динитротолуола.

На основании приведенных данных можно представить, что процесс нитрования толуола до тротила в гетерогенных условиях протекает следующим образом.

Нитрование толуола до моно-, а затем динитротолуола в гетерогенных условиях в значительной степени является «поверхностной» реакцией, что следует из зависимости скорости ее от интенсивности перемешивания. Реакция нитрования динитротолуола в гетерогенных условиях протекает не только на поверхности раздела (о чем свидетельствует малая зависимость ее скорости от интенсивности перемешивания), а значительно распространяется в глубь минерального слоя (основная часть реакции протекает в минеральном слое). Реагирующие компоненты — динитротолуол и азотная кислота — распределяются между слоями в соответствии с растворимостью в них и соотношением объемов слоев. Скорость нитрования в органическом слое, по-видимому имеющая место только при низком факторе нитрующей активности, значительно ниже скорости нитрования в минеральном слое, так как в органическом слое находится только HNO_3 (H_2SO_4 в этот слой практически не переходит) Поэтому при сравнительно малых объемах органического слоя можно считать, что нитрование динитротолуола идет только в минеральном слое, причем скорость его зависит от растворимости динитротолуола в кислоте. С повышением концентрации кислоты увеличивается растворимость в ней динитротолоуола и значительно облегчается нитрование динитротолуола.

Присутствие органического слоя отрицательно влияет на течение процесса нитрования. Органический слой обладает высокой растворяющей способностью по отношению к нитрующему агенту — азотной кислоте, что в значительной степени снижает концентрацию азотной кислоты в минеральном слое и, следовательно, скорость нитрования.

Вторичная реакция — окисление протекает в органическом и минеральном слоях При этом, по-видимому, окисление в органическом слое из-за присутствия в нем HNO_3 и окислов азота без H_2SO_4 идет в большей степени, чем в минеральном [205] Окислительное действие азотной кислоты в минеральном слое снижается из-за присутствия серной кислоты.

Наличие органического слоя оказывает отрицательное влияние на скорость процесса вследствие снижения концентрации динитротолуола в минеральном слое за счет его перехода в органический слой Правда, это происходит только в том случае, когда органический слой содержит тринитротолуол В присутствии тринитротолуола динитротолуол распределяется между органическим и минеральным слоями в соответствии с растворимостью в них По

мере течения реакции и увеличения слоя тринитротолуола снижается количество динитротолуола, растворенного в нитросмеси.

Отрицательное влияние тринитротолуола на скорость нитрования несколько смягчается в конце процесса, когда в сплаве остается небольшое количество недонитрованного динитротолуола. В этих условиях, очевидно, относительная доля динитротолуола в минеральном слое больше вследствие того, что этот слой по отношению к динитротолуолу, благодаря малому количеству его, становится ненасыщенным.

Таким образом, наиболее благоприятные условия гетерогенного нитрования динитротолуола — в начале процесса, когда органический слой состоит из чистого динитротолуола, скорость процесса при этом максимальная.

Наименее благоприятные условия нитрования — в конце процесса, когда действующая масса динитротолуола в минеральном слое мала. Чтобы увеличить скорость нитрования в конце процесса, необходимо его вести при более высокой температуре либо применять концентрированную кислотную смесь. В начале процесса, благодаря значительной концентрации динитротолуола, можно применять слабые кислотные смеси и осуществлять нитрование при более низкой температуре. Таким образом, в этом процессе целесообразен противоток между нитруемым соединением и нитрующей кислотной смесью.

Как уже было показано, нитрование динитротолуола в гетерогенных условиях протекает в основном в минеральном слое, следовательно, его скорость определяется объемом этого слоя и концентрацией в нем реагирующих компонентов. Последние могут быть рассчитаны исходя из коэффициента распределения компонентов между минеральным и органическим слоями.

Технология производства тротила

Процесс получения тротила складывается из следующих стадий: нитрование толуола до тротила; водная промывка тротила от кислоты; очистка тротила от примесей, сушка тротила.

Отличительной чертой производства тротила является жидкое агрегатное состояние полупродуктов и конечного продукта на всех стадиях процесса благодаря проведению их при температурах выше температур плавления указанных веществ.

Промышленное производство тротила осуществляется в крупном масштабе, значительно превосходящем производственные масштабы других взрывчатых веществ, что обусловлено более широким применением тротила. Мощность отдельных промышленных установок для получения тротила также значительно выше мощности промышленных установок других взрывчатых веществ. Совершенствование способа производства этого взрывчатого вещества выгодно, так как даже малые преимущества новых процессов,

ввиду значительных масштабов производства, дают большую экономию.

Производство тротила возникло в начале XX в. с развитием промышленного производства концентрированных кислот: азотной и серной. При этом в первых способах получения тротила серная кислота требовалась только в виде олеума.

Тротил получали трехстадийным нитрованием толуола с использованием для каждой стадии серно-азотных кислотных смесей. Отработанные кислоты выбрасывали. Нитраторы представляли собой чугунные аппараты с механическими мешалками и рубашками для охлаждения.

Старые методы производства тротила, применявшиеся в различных странах, описаны в ранее изданных книгах [34, 113, 177, 206—212].

Производство тротила во время второй мировой войны

Нитрование толуола до тротила во время второй мировой войны в большинстве воевавших стран осуществлялось в три стадии с применением полного кислотооборота (см. стр. 119—120). На третьей стадии использовалась кислотная смесь, приготовленная из свежих кислот, на второй и первой стадиях — кислотные смеси, приготовленные из отработанной кислоты предыдущей стадии нитрования и азотной кислоты. Процесс, как правило, осуществлялся в аппаратах периодического действия. Такой процесс был принят в США, Германии, Японии [209, 210].

В Англии тротил получали нитрованием толуола так называемым противоточным методом. Первая стадия — нитрование толуола до мононитротолуола — проводилась в обычных нитраторах периодического действия; вторая и третья — нитрование мононитротолуола до тротила — в аппаратах непрерывного действия особой конструкции, разделяющих этот процесс на 14 подстадий [34]. Подобный «противоточный» метод нитрования позволяет наиболее экономично использовать серную и азотную кислоты.

При трехстадийном методе получения тротила расход кислот значительно больше, чем при «противоточном», что делает его экономически менее выгодным. Вместе с тем этот метод имеет следующие преимущества: а) компактность нитрационных установок; б) получение тротила-сырца с высокой температурой затвердевания (79,5—79,6 °С), почти не требующего дальнейшей очистки. Чистота получаемого тротила объясняется тем, что нитрование при этом методе проводят при более низкой температуре и концентрированными кислотными смесями, что в совокупности приводит к снижению содержания *м*-нитротолуола и несимметричных тринитротолуолов, загрязняющих тротил.

Способы получения тротила в Германии. В Германии во время второй мировой войны для получения тротила использовался каменноугольный и синтетический толуолы.

По качеству синтетический (из бензола и метанола) толуол не отличался от каменноугольного и принимался по одним и тем же техническим условиям. Основным требованием к толуолу были пределы разгонки. В пределах 0,6 °С должно было перегоняться не менее 90% толуола, а в пределах 0,8 °С — не менее 95%.

На некоторых заводах исходным продуктом служил также мононитротолуол с содержанием мета-изомера около 1%. Этот мононитротолуол поступал от фирмы «И. Г. Фарбениндустри», которая из технического мононитротолуола выделяла *м*-нитротолуол для производства красителей [5, 213].

Технологическая схема процесса нитрования толуола до тротила показана на рис. 45.

Мононитротолуол получается в установке полунепрерывного действия [213]. Процесс складывается из предварительного

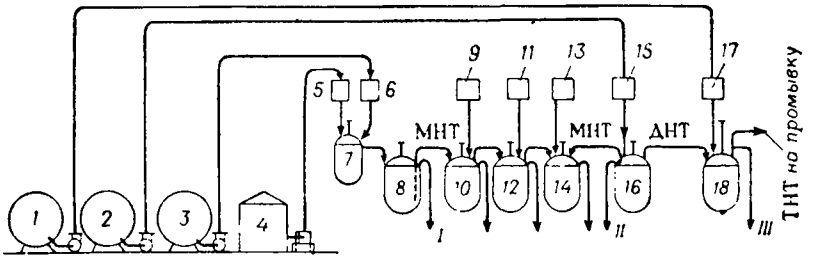


Рис. 45. Схема процесса нитрования толуола до тротила:

1 — хранилище кислотной смеси третьей стадии, *2* — хранилище кислотной смеси второй стадии; *3* — хранилище кислотной смеси первой стадии; *4* — хранилище толуола; *5* — мерник толуола; *6* — мерник кислотной смеси первой стадии; *7* — нитратор первой стадии; *8* — сепаратор; *9* — мерник для воды; *10, 12, 14* — аппарат для промывки мононитротолуола; *11* — мерник для содового раствора; *13* — мерник для раствора NaOH; *15* — мерник кислотной смеси второй стадии; *16* — нитратор второй стадии; *17* — мерник кислотной смеси третьей стадии; *18* — нитратор третьей стадии.

I, II, III — отработанная кислота первой, второй и третьей стадии соответственно.

нитрования в аппарате непрерывного действия (форнитраторе) и донитровывания в аппаратах периодического действия.

В форнитратор через ротаметры подают толуол и приготовленную из свежих кислот нитрующую смесь состава 60% H_2SO_4, 25—28% HNO_3 и 12—13% H_2O. Температура нитрования 36—38 °С. Форнитратор имеет конструкцию трубчатого теплообменника с расположенной внутри мешалкой, делающей 360 об/мин. Из форнитратора содержимое непрерывно поступает в нитратор периодического действия, где продукт донитровывается примерно за 4 ч. После того как периодический нитратор заполнится продуктом, подачу реакционной смеси из форнитратора переключают на второй периодический нитратор, аналогичный первому, а в первом мононитротолуол отделяется от отработанной кислоты путем отстаивания.

Отработанную кислоту передают на регенерацию. Кислота с содержанием HNO_3 менее 0,3% направляется сразу же на концентрирование без денитрации. Мононитротолуол после отделения

от отработанной кислоты промывают водой, нейтрализуют содой и очищают путем разгонки с острым паром. Эти операции считаются необходимыми в том случае, если для нитрования применяют неочищенный толуол. Количество фракции, которая содержит бензины и недонитрованный толуол, подлежащие отгонке с паром, составляет 3—4% от исходного толуола.

На некоторых заводах Германии имелись установки для разгонки мононитротолуола под вакуумом с целью выделения мета изомера Предполагалось, что в этом случае можно будет избежать последующей очистки тротила Однако практика работы заводов показала что выделение мета-изомера связано с большими техническими трудностями и получить мононитротолуол, практически свободный от мета изомера, очень трудно

Получение динитротолуола проводяг в другом здании в нитраторах периодического действия. В качестве нитрующей смеси на этой стадии используют отработанную кислоту от третьей стадии с добавкой азотной кислоты. Кислотную смесь на ряде заводов готовят в нитраторе, и к ней приливают мононитротолуол. Температура нитрования 55—80 °С.

Полученный динитротолуол отделяют от отработанной кислоты сепарацией в расплавленном состоянии непосредственно в нитраторах. Отсепарированную отработанную кислоту сжатым воздухом передавливают в специальные емкости, а потом передавливают динитротолуол в нитраторы третьей стадии.

Отработанную кислоту разбавляют водой до концентрации 73—75% H_2SO_4, и остатки динитротолуола экстрагируют из нее мононитротолуолом при 40 °С в течение 1 ч, после чего отработанную кислоту отправляют на регенерацию. Мононитротолуол, использованный для экстрагирования, нитруют до динитротолуола

Тротил получают нитрованием динитротолуола периодическим методом кислотной смесью состава: 80% H_2SO_4, 24% HNO_3 (приготовлена из олеума и содержит свободный SO_3). Режим процесса: приливание динитротолуола к кислотной смеси при 72—76 °С, затем медленный подъем температуры до 96 °С и выдержка при этой температуре 2—2,5 ч. Полученный тринитротолуол отделяют от отработанной кислоты сепарацией после незначительного разбавления водой (до содержания H_2O около 10%). Отработанная кислота, в которой остается примерно 10% HNO_3 и N_2O_3, используется для получения динитротолуола.

Все три стадии нитрования имеют самостоятельные абсорбционные установки для улавливания окислов азота и паров азотной кислоты. Установки обеспечивают полное поглощение вредных газов, благодаря чему трава, кустарник и деревья, посаженные вокруг зданий, полностью сохраняются.

Схема производства тротила на заводе в Крюммеле во многом сходна с описанной [34]. В 1941 г. на заводе в Шлебуше была введена в эксплуатацию установка непрерывного нитрования толуола до тротила, запатентованная Майснером [214]. Эта уста-

новка (рис. 46) включает 5 нитраторов и 4 сепаратора, соединенных последовательно и расположенных каскадно.

В Германии имелись также опытные установки по непрерывному нитрованию толуола до тротила в одну и две стадии.

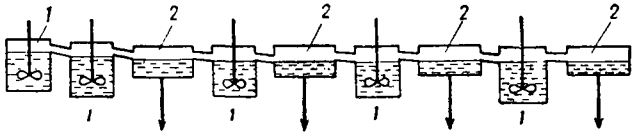


Рис. 46. Схема установки непрерывного нитрования толуола до тротила

1 — нитраторы; *2* — сепараторы.

При о д н о с т а д и й н о м способе кислотная смесь нитрует пары толуола до тротила следующим образом. Толуол накачивают из хранилища в испаритель, где нагревают и пропускают через него ток воздуха или азота, увлекающего пары толуола в нитратор (рис. 47). Нитратор представляет собой широкую вертикальную трубу, окруженную другой трубой, являющейся сепаратором. Нитратор заполнен кислотной смесью В нижней части его находится решетчатое дно, под которое подводят кислотную и воздушно-толуольную смеси, тонкими струйками проходящие через слой кислоты. Температура поддерживается 90—95 °С Змеевики, размещенные внутри, служат для отвода реакционного тепла. Процесс регулируют скоростью подачи толуола

Половину отработанной кислоты и тротил выводят из сепаратора К оставшейся в аппарате отработанной кислоте добавляют олеум и азотную кислоту и приготавливают свежую кислотную смесь, которую вновь используют для нитрования. Отделенную отработанную кислоту разбавляют водой, экстрагируют выделенный при этом из нее тротил и отправляют на концентрирование. Кислотная смесь имеет состав 107% по общей кислотности в пересчете на H_2SO_4 (приготовлена из 40—60% олеума и концентрированной азотной кислоты)

Недостатком способа является большой расход кислот, для частичного устранения которого предложено вести нитрование в две стадии, чтобы часть отработанной кислоты от второй стадии использовать для первой

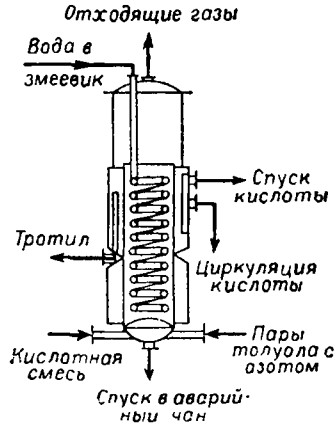


Рис. 47 Нитратор непрерывного действия.

1 — нитрационная часть, *2* — сепарационная часть

При д в у х с т а д и й н о м способе толуол нитруют вначале до получения смеси мононитротолуолов, которые сепарируют от отработанной кислоты и затем нитруют до тротила Тротил отделяют от отработанной кислоты кристаллизацией с последующим центрифугированием и промывают водой Первая стадия нитрования проводится в четырех последовательно соединенных нитраторах, каждый из них представляет собой колонну (с рубашкой для охлаждения), внутри которой находится винтовая мешалка; для усиления перемешивания на стенки нитратора насажены пластины Толуол и кислотную смесь (68% H_2SO_4, 17,5% HNO_3 и 14,5% H_2O) подают в первый нитратор через дозаторы Нитрование ведут при 30 °С для снижения выхода *м*-нитротолуола

Из нитраторов нитромасса перетекает в U-образный сепаратор, откуда жидкий нитропродукт (плотность 1,3) поступает на вторую стадию нитрования до

тротила, осуществляемую в шести нитраторах. Температура в этих нитраторах — от 70 до 115 °С. Состав нитросмеси 86% H_2SO_4 и 17,5% HNO_3, т. е. смесь содержит свободный SO_3.

Из нитраторов второй стадии нитрования нитромасса стекает в чаны, где при перемешивании и охлаждении происходит кристаллизация тротила, который затем отделяют от кислоты на центрифуге. Из отработанной кислоты путем разбавления ее водой выделяют растворенный нитропродукт, который используют для получения промышленных взрывчатых веществ, а отработанная кислота идет на первую стадию нитрования для составления кислотной смеси.

При медленной кристаллизации тротила-сырца, принятой в этом методе, кристаллы α-изомера выделяются в чистом состоянии, а примеси распределяются на их поверхности, откуда легко смываются водой, и тротил получается высокой степени чистоты (температура затвердевания 80,7 °С). Расход толуола на одну тонну сырого тротила составляет 0,465 т, а очищенного 0,506 т.

Способы получения тротила в США [209, 210, 215] В США во время второй мировой войны тротил получали, как и на основных заводах Германии, в три стадии. Различие между американским и германским способами заключалось в том, что в США мононитротолуол непосредственно с первой стадии нитрования передавали на вторую и никаким дополнительным операциям не подвергали. Кислотная смесь для нитрования толуола до мононитротолуола имела состав: 48% H_2SO_4, 18% HNO_3, 14% $HNSO_5$, 8% нитропродуктов и 12% H_2O. Эту смесь готовили путем смешения отработанной кислоты (от второй стадии нитрования) со свежей азотной кислотой. Часть отработанной кислоты после первой стадии заливали в нитратор, прилавали толуол, а затем уже постепенно вводили кислотную смесь. В присутствии первой отработанной кислоты реакция протекает более спокойно.

После окончания нитрования мононитротолуол отделяли от отработанной кислоты и отправляли на вторую стадию. Часть отработанной кислоты использовали для нитрования следующей загрузки толуола, в остальную часть подвергали денитрации с последующим концентрированием до 98% H_2SO_4, которую использовали в производстве олеума.

Отработанную кислоту после третьей стадии нитрования смешивали с азотной кислотой и отправляли на вторую стадию. Эта кислотная смесь имела примерно следующий состав: 50% H_2SO_4, 20% HNO_3, 12% $HNSO_5$, 12% нитропродуктов, 6% H_2O.

Свежую кислотную смесь, применяемую для третьей стадии, готовили из отработанной кислоты от третьей стадии, к которой вначале добавляли 30—40% олеума (содержащего 60% SO_3), а затем смесь из 40% H_2SO_4 и 60% HNO_3.

Совершенствование производства тротила шло главным образом в направлении повышения производительности установок за счет сокращения продолжительности цикла [210]. Так, на Пламбуркском заводе (штат Огайо) первоначально производственный цикл получения 1,5 т готового продукта длился 2 ч 10 мин; при трехсменной работе это позволяло получить около 16,5 т тротила в сутки на одну линию. К концу войны продолжительность цикла на этом заводе сократилась до 60 мин, что позволило довести выработку до 53,5 т/сут на линию. Такое повышение производительности, как указывает Райфснейдер [210], было достигнуто благодаря сокращению продолжительности цикла до 1,5 ч за счет

укорочения периодов охлаждения и сепарации Одновременно были произведены изменения как в самом процессе, так и в оборудовании При применявшемся методе нитросмесь добавляли ко всей загрузке динитротолуола в два приема. Сначала медленно приливали все необходимое количество олеума, затем постепенно кислотную смесь (50% H_2SO_4 и 50% HNO_3) В начале слива смеси происходило вспенивание содержимого аппарата (вследствие выделения значительного количества тепла), что усугубляло опасность процесса Чтобы избежать этого, изменили порядок слива компонентов Вначале стали загружать в аппарат всю кислотную смесь и затем уже добавляли постепенно динитротолуол Регулированием подачи нитруемого продукта на всех трех стадиях поддерживалась нужная температура, и время процесса было сокращено до минимального

Способы получения тротила в Англии [34, 216] Во время второй мировой войны на большинстве английских заводов тротил получали двухстадийным методом. В первой стадии получали мононитротолуол и во второй — тротил путем противоточного нитрования мононитротолуола. Первая опытная установка по противоточному способу нитрования работала в Англии еще в первую мировую войну.

В период второй мировой войны, а возможно, и несколько раньше, видные английские ученые проводили крупные работы по исследованию и совершенствованию способа нитрования динитротолуола до тротила [199] Это, безусловно, сыграло большую роль в создании более совершенного, чем в Германии и США, способа производства тротила, основой которого является непрерывное противоточное нитрование.

В первой стадии нитрование толуола до мононитротолуола осуществляли в обычных чугунных нитраторах периодического действия. Нитрование проводили путем слива толуола в кислотную смесь, находящуюся в нитраторе Последнюю приготавливали из отработанной кислоты (от второй стадии) и слабой азотной кислоты Во время слива толуола температуру нитромассы в нитраторе медленно поднимали от 15 до 35 °С, а затем давали выдержку 20 мин при 35 °С. По окончании нитрования содержимое нитратора сжатым воздухом передавливали в сепаратор, представляющий собой колонну. Отработанную кислоту (после первой стадии) направляли на денитрацию, а затем на концентрирование до содержания H_2SO_4 96% и вновь использовали для нитрования. Получаемый мононитротолуол содержит около 6% динитротолуола (из отработанной кислоты второй стадии) и не должен содержать толуола (это одно из обязательных условий безопасности второй стадии).

В случае нитрования толуола с повышенным содержанием бензинов продукт первой стадии подвергается дистилляции Отделение бензинов уменьшает расход азотной кислоты при нитровании и, кроме того устраняет вероятность воспламенения на второй стадии Дополнительная операция — дистилляция не повышала себестоимости тротила, так как толуол, содержащий бензины, был значительно дешевле чистого толуола

Вторая стадия осуществлялась в агрегате, состоящем из 14 нитраторов и 14 сепараторов. Сепараторы устанавливались выше

нитраторов. Нитраторы представляли собой цилиндрические сосуды, снабженные мешалками и змеевиками для подачи в них воды или пара с целью регулирования температуры нитромассы, а сепараторы — цилиндрические сосуды того же диаметра, что и нитраторы, но вдвое меньше по высоте. Внутри они устроены по типу флорентийского сосуда.

Нитромассу из нитратора подавали в сепаратор с помощью архимедова винта. Разделенные компоненты стекали из сепаратора по желобам в соответствующие нитраторы самотеком. Нитраторы и сепараторы имели в дне отверстия (закрытые свинцовыми дисками), через которые с помощью труб соединялись с аварийным чаном (рис. 48).

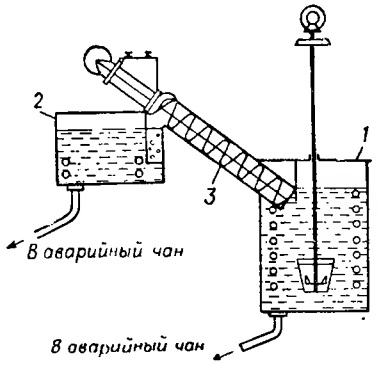


Рис. 48. Конструкция нитрационного узла противоточной системы:
1 — нитратор, *2* — сепаратор, *3* — шнек подъемник

Установка нитраторов и сепараторов показана на рис. 49.

При осуществлении процесса в первый нитратор подают мононитротолуол, который, пройдя последовательно из первого нитратора в первый сепаратор, второй нитратор и второй сепаратор и т. д. до 14-го сепаратора, выходит из него в виде тротила. В 14-й нитратор подается 96%-ная серная кислота, проделывающая путь, противоположный пути нитропродукта, и выходящая из первого сепаратора в виде отработанной кислоты. В средние нитраторы подается концентрированная азотная кислота.

Температура в сепараторах должна быть такой же, как и в нитраторах.

В первом нитраторе идет экстрагирование HNO_3 из отработанной кислоты мононитротолуолом. Во второй нитратор вводят воду для подготовки отработанной кислоты к первой стадии. Кроме того, вода, разбавляя отработанную кислоту, понижает растворимость в ней мононитротолуола

Условия работы аппаратов приведены ниже:

Номер аппарата	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Температура, °С	40	40	70	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	90
Порядок подачи компонентов	Мононитротолуол	Вода	Концентрированная азотная кислота											96% H_2SO_4
Температура затвердевания нитропродукта, °С	Ниже 15		15	35	50	45	41	35	55	63	69	72	76	77

Контроль за течением процесса осуществляется путем определения температуры затвердевания промежуточного и окончательного продукта нитрования. Определяют температуру затвердевания нитропродуктов из нитраторов № 5, 6, 7 и 14. Температура затвердевания нитропродуктов из аппаратов № 5, 6 и 7 должна понижаться с возрастанием номера, что говорит о повышении содержания тротила. Для предупреждения брака уменьшают количество приливаемого мононитротолуола.

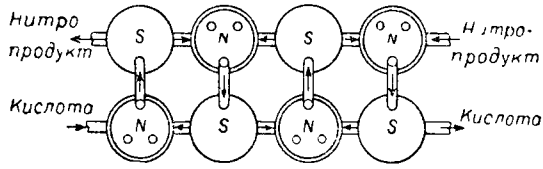


Рис. 49. Схема установки противоточного нитрования толуола (*N* — нитратор, *S* — сепаратор).

Расход материалов на 1000 кг очищенного тротила следующий (кг): толуола 470—480, HNO_3 1090—1160, H_2SO_4 410—440 (потери).

Современные промышленные способы получения тротила

Современные способы получения тротила в литературе описаны очень скупо, однако по отдельным публикациям (иногда даже косвенным), а также по содержанию патентов можно оценить уровень промышленного производства и проследить тенденции его развития [34, 206, 215, 217—242].

Современное производство тротила базируется на применении непрерывного противоточного нитрования, которое обеспечивает наименьшие затраты кислот и нитрование при низкой температуре, что в свою очередь повышает выход тротила за счет снижения доли процессов окисления.

Вместе с тем противоточный метод имеет указанные преимущества только при удачном аппаратурном оформлении. Лучший тип нитраторов для этого метода — аппараты идеального вытеснения. Однако провести полный цикл нитрования в одном аппарате подобной конструкции не удается.

Процесс противоточного нитрования осуществляют с разделением на ряд стадий: на каждой из них должны быть аппараты, выполняющие две функции: нитратора и сепаратора. Наиболее близки к режиму идеального вытеснения колонные и трубчатые реакторы, частично описанные на стр. 127.

Дискутируется вопрос многоаппаратурности и многостадийности производства тротила. Так, Адамс [224] считает, что для непрерывного нитрования толуола до мононитротолуола нужны минимум два нитратора, так как нитромасса в аппаратах непрерывного

действия имеет состав, близкий к составу отработанной кислоты. В таких условиях скорость нитрования очень низка, применение двух нитраторов повышает скорость (отработанный состав массы будет только во втором), и время пребывания компонентов в системе может быть уменьшено примерно в 1,5 раза. Альбригт [206] считает оптимальным число нитраторов 2—4

Нитрование толуола до тротила предложено вести в различное число стадий. в одну [242], две [225], три [226] и больше.

Одновременно с созданием новых конструкций аппаратов ведутся работы по исследованию и совершенствованию технологического процесса. Так, при противоточном нитровании большое зна-

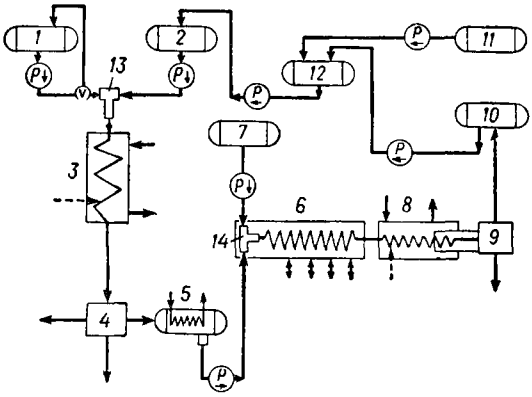


Рис. 50. Схема двухстадийного получения тротила в трубчатых нитраторах

1—мерник толуола, *2*—мерник кислотной смеси, *3*—нитратор первой стадии; *4*—сепаратор первой стадии, *5*—теплообменник, *6*—нитратор второй стадии *7*—мерник свежей нитросмеси; *8*—теплообменник; *9*—сепаратор второй стадии, *10*—приемник отработанной кислоты; *11*—мерник азотной кислоты; *12*—смеситель кислот; *13*—Т-образный смеситель первой стадии; *14*—Т-образный смеситель второй стадии.

чение имеет четкая сепарация нитропродукта от отработанной кислоты, гарантирующая исключение перетока отработанной кислоты в нитратор высшей стадии нитрования. Это условие не всегда можно обеспечить соответствующей конструкцией сепаратора. Нередки случаи возникновения стойких (нерасслаивающихся) эмульсий динитротолуола в отработанной кислоте, причиной которых чаще всего бывает отсутствие или малое содержание HNO_3 в отработанной кислоте. В работе Сомера [217] даны методы разрушения стойких эмульсий в отработанной кислоте.

Проводятся исследования многостадийного процесса получения тротила для создания математической модели, учитывающей кинетические характеристики непрерывного нитрования в установке из нескольких ступеней, каждая из которых состоит из смесителя и сепаратора [218].

Ниже описаны предложенные и действующие в промышленности установки нитрования толуола до тротила.

Нитрование толуола в трубчатых реакторах. Трубчатые реакторы используются промышленностью для нитрования толуола до мононитротолуола [206], а в ряде патентов они предложены и для получения тринитротолуола [226].

В патенте [225] описан пример двухстадийного нитрования толуола на лабораторной установке с трубками от 1,5 до 6 мм Вместе с тем теория моделирования такого трубчатого реактора до промышленных размеров отсутствует, и для внедрения подобных аппаратов в производство потребуется создание полупромышленных установок. Схема установки показана на рис 50

В Т-образный смеситель с помощью дозировочных насосов подают под давлением толуол и кислотную смесь из смесителя Затем нитромасса попадает в трубчатый теплообменник для охлаждения Реакционная смесь течет по трубам со скоростью, соответствующей числу Рейнольдса порядка 2100, что достаточно для поддержания турбулентности

На первой стадии получают динитротолуол с примесью моно- или тринитротолуола Температура поддерживается в пределах 40—140 °С Время пребывания нитромассы в реакторе 0,1—1 мин (например, при температуре нитрования 114 °С время пребывания 0,9 мин)

Полученный на первой стадии нитропродукт после отделения от отработанной кислоты нитруется на второй стадии до тротила при 90—140 °С, время пребывания в реакторе 2—15 мин. Состав нитрующей смеси· 60—65% H_2SO_4, 5—40% HNO_3 и до 33% свободного SO_3 Согласно патенту США [226], при трехстадийном нитровании толуола условия в реакторе следующие.

Степень нитрования	До МНТ	До ДНТ	До ТНТ
Температура, °С	56—58	77—86	104—116
Время пребывания в реакторе, мин	12	4,5	5—12

Использовалось несколько теплообменников и обводные трубопроводы рециркуляции.

Вся реакционная масса и исходные компоненты находятся под давлением, предотвращая испарение азотной кислоты Между ступенями нитрования осуществлен противоток нитропродукта и отработанной кислоты

В патенте США [225] в качестве нитратора предлагается применять кожухотрубный теплообменник с подачей компонентов при помощи циркуляционного насоса (рис. 51). Высокая турбулентность потока обеспечивает хорошее качество смешения компонентов и сокращает необходимое время контактирования для превращения толуола в мононитротолуол до 12 мин и мононитротолуола в динитротолуол до 4,5 мин. Нитроэмульсия поступает в емкость, откуда бóльшая ее часть возвращается в цикл, а остальная идет на сепарацию.

Рециркуляция эмульсии обеспечивает требуемый температурный режим. Для получения тротила рекомендуется использовать серию таких циркуляционных контуров, организовав противоток между ними.

Нитрование толуола в аппаратах типа емкость с мешалкой. Большинство предложенных и действующих установок нитрования толуола состоит из звеньев нитратор — сепаратор. Процесс проводят многостадийно с противоточным движением компонентов

между звеньями, осуществляемым, как правило, принудительно. В патенте [203] предложена конструкция нитратора, близкая к аппарату идеального вытеснения (рис. 52). Нитратор состоит из двух вертикальных цилиндров, соединенных внизу несуженным переходом. Каждое колено снабжено мешалкой с лопатками на различных уровнях. Наклон лопаток на каждом уровне противоположен наклону лопаток на другом уровне

В патенте [227] предложен аппарат с турбинкой (см. рис. 14, стр. 127), всасывающей поток в аксиальном направлении при радиальном вытекании его. Компоненты подают из сепараторов,

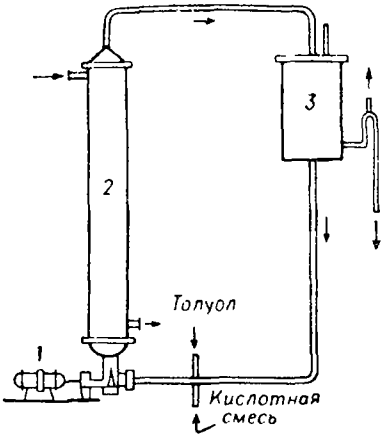


Рис. 51. Схема нитрационного узла с циркуляцией нитромассы. *1* — циркуляционный насос; *2* — нитратор теплообменник; *3* — емкость для приема эмульсии

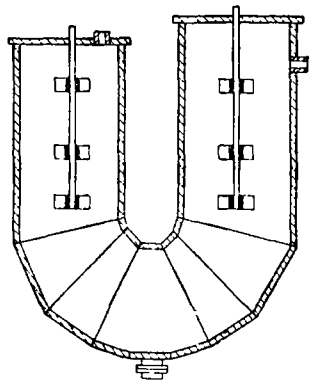


Рис. 52. U-образный аппарат для непрерывного нитрования.

установленных на одной высоте с нитраторами, в полусферическую чашу, вмонтированную в нижней части нитратора под турбинкой. Сведений о применении этих аппаратов в промышленности нет.

Девятистадийный метод. В бельгийском патенте [293] описан способ получения тротила из толуола или мононитротолуола противоточным методом нитрования в девяти или больше последовательно соединенных аппаратах серноазотной кислотной смесью увеличивающейся крепости. Схема установки показана на рис. 53.

Мононитротолуол поступает в аппарат N_1, где он перемешивается с поступающей из аппарата N_2 почти использованной кислотной смесью. Нитромасса поступает в сепарационную трубу *2*, по которой отстоявшийся нитропродукт направляется в аппарат N_2, где он перемешивается с поступающей из аппарата N_3 несколько более крепкой кислотной смесью

В аппарате N_1 отработанная кислота отделяется под сетчатой пластинкой *1* от нитропродукта и выводится из аппарата посред-

ством сифонной трубы *3*. Нитрующая смесь поступает в аппарат N_1, где она смешивается с поступающим из аппарата N_{x-1} почти полностью пронитрованным динитротолуолом. Тротил выводится из аппарата N_x, в то время как слегка разбавленная кислотная смесь, отделившаяся под сетчатой пластинкой от тротила, направляется по сифонной трубке в аппарат N_{x-1} навстречу к несколько менее пронитрованному продукту.

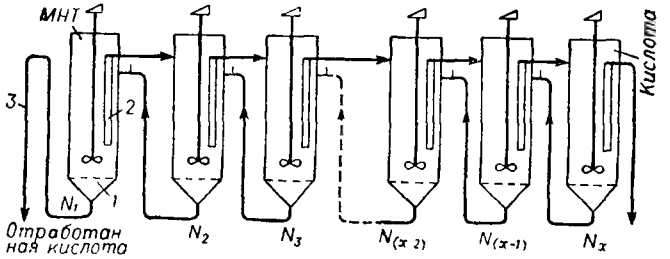


Рис. 53. Схема противоточного нитрования мононитротолуола

$N_1 - N_x$ — совмещенные нитраторы, *1* — сетчатая пластинка; *2* — сепарационная труба, *3* — сифонная труба.

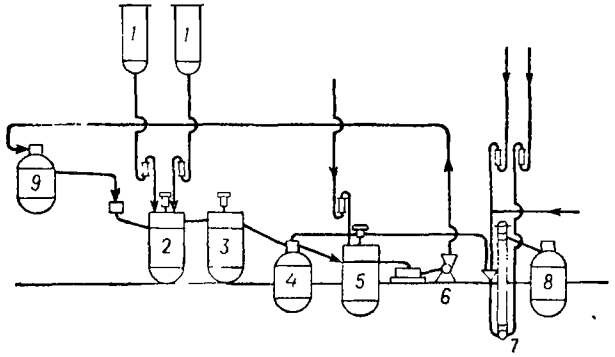


Рис. 54. Схема первого агрегата установки противоточного получения тротила.

1 — напорные емкости; *2*, *3* — нитратор; *4* — сепаратор; *5* — приемник отработанной кислоты; *6* — насос; *7* — промывная колонна *8*, *9* — сепаратор.

Метод Майснера. В патенте Майснера [219] описывается непрерывный способ получения тротила на установке, представляющей собой комбинацию прямоточного движения компонентов в отдельных агрегатах системы с противоточным направлением их между агрегатами. Схема отдельного звена такой установки показана на рис. 54.

Нитрующую смесь и толуол из промежуточных емкостей *1* дозируют через ротаметры в нитратор *2*, в котором проходит частичное

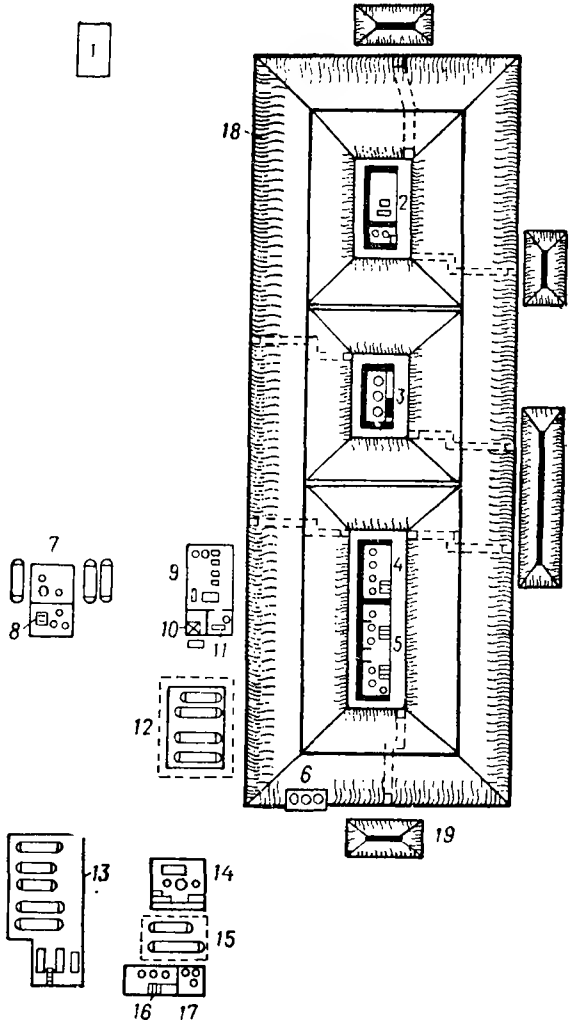


Рис. 55. План завода, производящего гротил по методу Майснера:

1 — укупорка, *2* — грануляция; *3* — сульфитная промывка и сушка ТНТ; *4* — промывка ТНТ; *5* — нитрование нитроголуола до ди и тринитроголуола, *6* — абсорбция, *7* — концентрирование серной кислоты, *8* — концентрирование азотной кислоты, *9* — приготовление промывных растворов, *10* — компрессорная, *11* — бойлерная, *12* — хранилища кислот для ди- и тринитротолуола, *13* — хранилища кислот для ди- и мононитрования, *14* — дистилляционная установка для разделения мононитротолуолов; *15* — хранилища толуола и мононитротолуола; *16* — установка для мононитрования голуола, *17* — установка для промывки мононитроголуола, *18* — защитное ограждение; *19* — безопасная стена для защиты прохода.

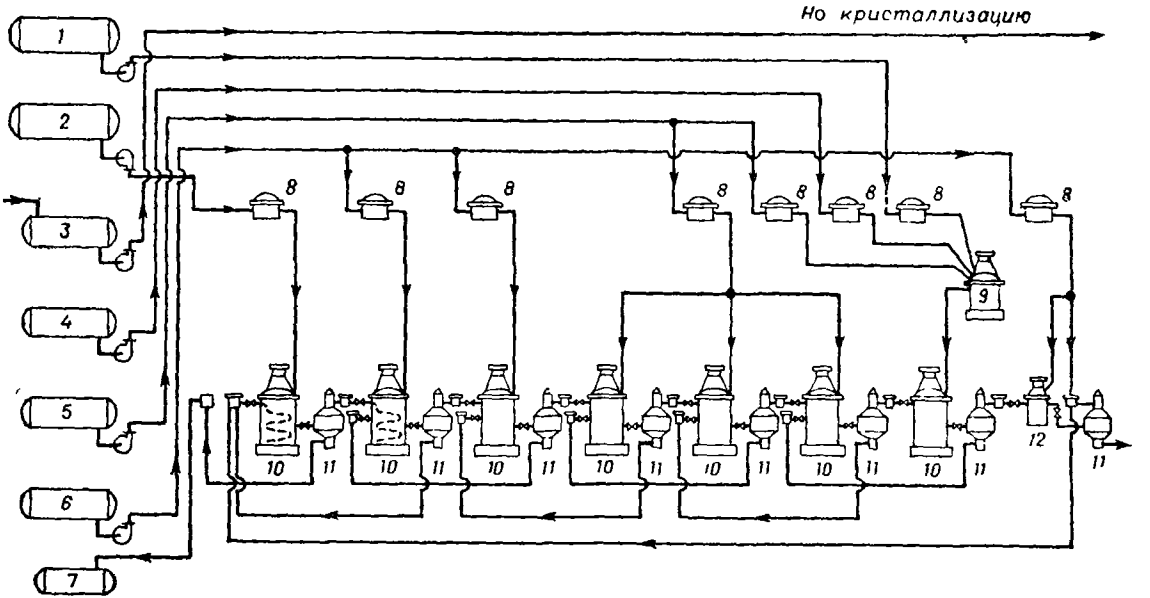


Рис. 56. Схема процесса нитрования толуола до тринитротолуола по методу Бофорса — Норелля

1 — хранилище олеума, *2* — хранилище толуола, *3* — хранилище кислоты для кристаллизации; *4* — хранилище концентрированной серной кислоты, *5* — хранилище концентрированной азотной кислоты; *6* — хранилище разбавленной азотной кислоты; *7* — хранилище отработанной кислоты, *8* — напорные баки *9* — смеситель кислоты, *10* — нитраторы, *11* — сепараторы, *12* — промывной аппарат.

нитрование. Оттуда нитромасса перетекает еще в один нитратор *3* и, если нужно для полного завершения реакции, еще в один. Нитраторы устанавливают в серии, где создается прямоточное движение компонентов Из нитратора *3* нитромасса перетекает в сепаратор *4*, где происходит разделение нитропродукта и отработанной кислоты. Нитротолуол поступает в систему промывных колонн (на схеме показана первая — *7*). Отработанная кислота идет в приемник *5*, куда непрерывно подают толуол для связывания остатков HNO_3 (1—3%). Освобожденную от HNO_3 отработанную кислоту насосом *6* передают в сепаратор *9* для отделения смеси толуола с образовавшимся мононитротолуолом (органический слой) от кислоты. Органический слой направляют в нитратор *2*,

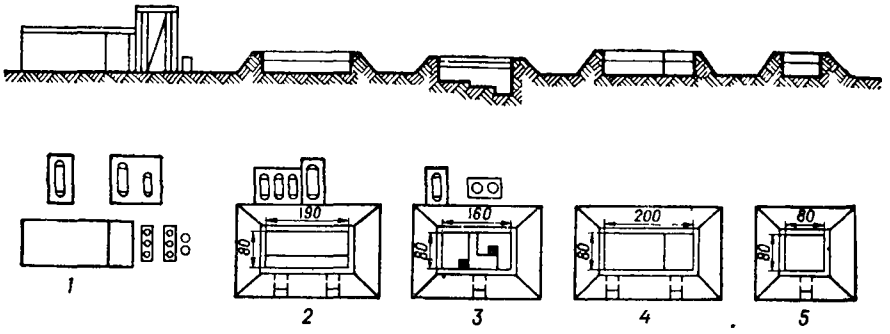


Рис. 57. План завода, производящего тротил по методу Бофорса — Норелля:
1—денитрация отработанной кислоты; *2*—нитрование, *3*—кристаллизация и фильтрование тротила; дистилляция кристаллизационной кислоты, *4*—промывка и сушка тротила, *5*—склад тротила.

а отработанную кислоту, содержащую теперь только 0,3% HNO_3 и 0,5% ароматических соединений, — прямо на концентрирование.

В первом агрегате системы происходит нитрование толуола до мононитротолуола, во втором — до динитротолуола и в третьем до тринитротолуола. Для первой стадии нитрования применяют смесь из 96—98% серной кислоты и 60% азотной кислоты, серную кислоту берут в таком количестве, чтобы обеспечить концентрацию H_2SO_4 в отработанной кислоте 70%. Полученный мононитротолуол перед подачей во второй агрегат желательно подвергнуть дистилляции для отделения мета-изомера. Оставшуюся смесь *о*- и *п*-нитротолуола или только *о*-нитротолуол направляют на дальнейшее нитрование. Выделенный *п*-нитротолуол используют в фармацевтической промышленности (для приготовления *п*-аминобензойной кислоты) и в промышленности искусственных красителей (для приготовления *п*-толуидина, производных стильбена и т д)

На рис. 55 дан схематический план завода, производящего тротил по методу Майснера [219].

Способ Бофорса — Норелля. Более трех десятилетий в Швеции работает пущенный в 1940—1941 гг завод, производящий тротил по способу Бофорса — Норелля [34, 220, 222]. Процесс включает непрерывное нитрование толуола или мононитротолуола до тротила и непрерывную кристаллизацию последнего из разбавленной азотной кислоты. Нитрование проводится в серии нитраторов, через которые в противотоке проходят нитрующая кислота и толуол или мононитротолуол. Каждый нитратор соединен с сепаратором, и между ними для передачи кислоты и нитропродукта стоят насосы.

Особенностью метода является значительно более низкая температура нитрования, чем в прежнем периодическом методе Бофорса, где температура на последней стадии достигала 140 °С. Расход сырья на 1000 кг тротила следующий (кг):

Толуол	450
Азотная кислота (99%-ная) . .	1000
Серная кислота (в виде 95%-ной серной кислоты или олеума) в пересчете на 100%-ную	1850

Схема процесса показана на рис. 56, а на рис. 57 дан план завода.

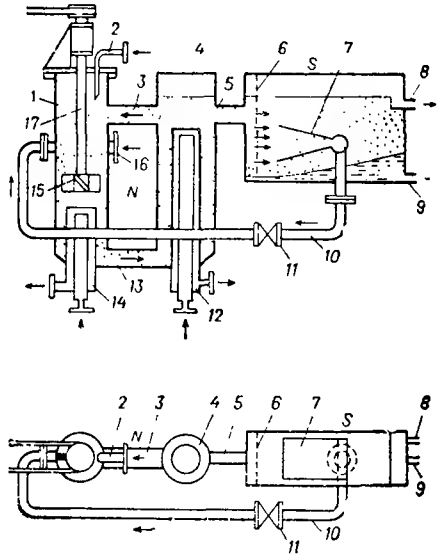


Рис. 58. Совмещенный аппарат (нитратор — сепаратор) для получения тротила:

N — нитратор, *S* — сепаратор;
1, 4 — трубы U-образного нитратора *2, 16* — патрубок для ввода реагентов, *3, 13* — соединительная труба *5* — труба для перетока эмульсии; *6* — сетчатая перегородка, *7* — воронкообразный патрубок, *8, 9* — патрубок для вывода нитропродукта и кислоты; *10* — труба для рециркуляции нитромассы, *11* — вентиль, *12, 14* — теплообменник; *15* — турбинка; *17* — вал турбинной мешалки.

Шведско-норвежский метод. В 1953 г. запатентован метод [221] противоточного нитрования моно- или динитротолуола до тринитротолуола в серии последовательно соединенных аппаратов, выполняющих функции нитраторов и сепараторов. Принципиальная конструкция такого аппарата показана на рис. 58, а схема процесса — на рис 59.

Нитратор *N* представляет собой U-образный сосуд из двух труб *1* и *4*, соединенных трубой *3*. Компоненты реакции вводят через патрубки *2* и *16*. Жидкость может циркулировать между коленами *1* и *4* по трубам *3* и *13*, благодаря вращению турбинки *15*, насаженной на вал *17*.

Температурный режим в нитраторе поддерживается с помощью теплообменников *12* и *14*. Сепаратор *S* соединен с нитратором трубой *5* для перетока эмульсии и трубой *10* для рециркуляции

нитромассы. Последняя заканчивается в центре сепаратора воронкообразным патрубком 7. Внутри сепаратора имеется сетчатая перегородка 6 и два патрубка 8 и 9 для вывода нитропродукта и отработанной кислоты.

Режим работы системы, включающей 18 нитраторов и обеспечивающей очень высокий выход тротила (97—99% от теоретического), приведен ниже:

№ нитратора	1—3	4—6	7—9	10—12	13—15	16—18
Состав нитросмеси, %						
HNO_3	0 9	3,0	7,9	7,5	7,5	7,7
H_2SO_4	89,2	90,1	87,8	89,8	91,4	91,8
H_2O	9,9	6,9	4,3	2,7	1,1	0,5
Температура, °С	65	75	80	85	90	90

Если нитрованию подвергают неразделенную смесь изомеров мононитротолуола (или если исходным продуктом является толуол), тротил получают с температурой затвердевания 78,7 °С.

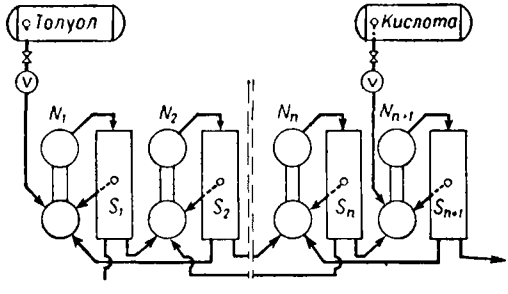


Рис. 59. Схема противоточного нитрования толуола Хематур-методом:
$N_1 - N_{n+1}$ — нитраторы, $S_1 - S_{n+1}$ — сепараторы

Если исходный мононитротолуол свободен от мета-изомера, то тротил имеет температуру затвердевания 80,6 °С.

Канадский метод. Первое непрерывное производство тротила в Северной Америке пущено в 1962 г. канадской индустриальной компанией совместно со шведской инженерной фирмой «Хематур» [221, 234]. Мощность завода 4560 т/год. Завод работает по противоточной схеме, предложенной Самуэльсеном (рис. 60) [233, 235] Нитрование толуола до тротила осуществляется в семь стадий, каждая из которых включает нитратор и сепаратор. В первых двух стадиях происходит противоточное нитрование толуола до мононитротолуола, в последующих пяти — ди- и тринитрование.

Процесс осуществляется в нитраторе, совмещенном с сепаратором, по конструкции близком к нитратору, применяемому при Хематур-методе [221]. Нитратор [229, 230] имеет U-образную форму, в одном колене помещена нагнетательная турбина, которая проталкивает жидкость вниз по своему колену и поднимает ее на 20—25 см в соседнем, причем оба колена соединены нижним и верхним перетоками (рис. 61)

Эмульсия из колена с высоким уровнем переходит в сепаратор, откуда нитропродукт поступает в последующий, а кислота в предыдущий нитратор В процессе осуществляется рециркуляция кислоты между сепаратором и нитратором одной фазы, это

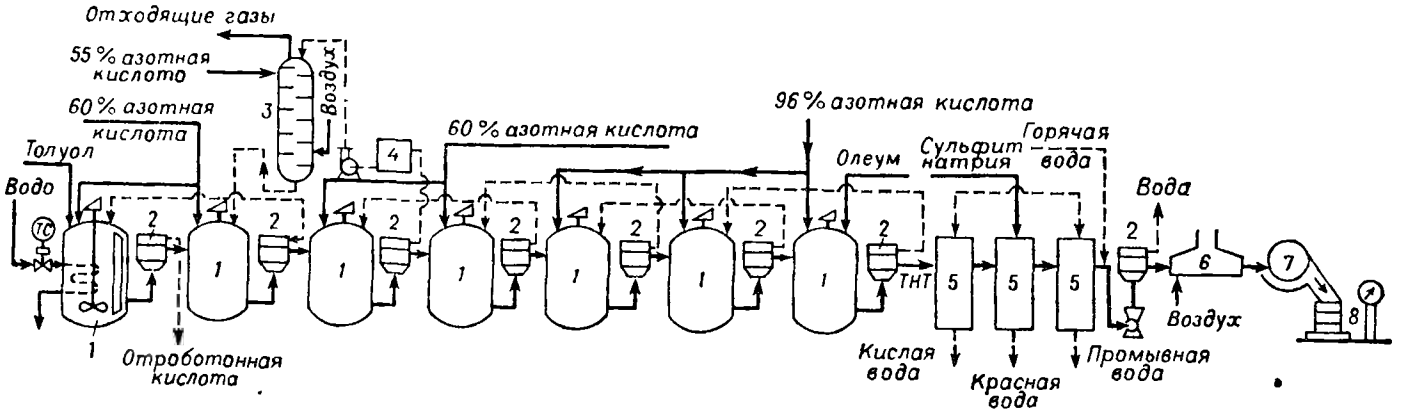


Рис. 60. Схема процесса получения тротила канадским методом

1 — нитраторы, *2* — сепараторы; *3* — смеситель, *4* — емкость, *5* — промывные колонны, *6* — сушильная ванна, *7* — барабан для чешуирования, *8* — весы.

понижает количество нитропродукта, находящегося в системе. Нитрование проводят олеумом, 96- и 60%-ной азотной кислотой Отработанную кислоту после денитрации освобождают от окислов азота продувкой воздухом, что предотвращает комплексообразование толуола с нитрозилсерной кислотой на первой стадии нитрования и позволяет тем самым применить противоточное нитрование толуола до мононитротолуола, где используется вторая отработанная кислота Оптимальные условия нитрования находятся в соответствии с патентом США [233].

Технологический режим процесса приведен ниже:

№ нитратора	1	2	3	4	5	6	7
Температура, °С	40	50	70	80	87	92	100
Состав нитрующей смеси, вес. %							
H_2SO_4	68,9	71,6	81,4	87,1	87,2	87,5	88,0
HNO_3	0,5	3,0	4,0	6,0	10,9	14,2	16,0
HNO_2	0,3	4,0	5 6	5,9	1,9	0,3	—
H_2O	30,3	25,0	9,0	1,0	—		

Расход сырья на 1000 кг очищенного тротила составляет: толуола 450 кг; азотной кислоты 1250 кг (из них 660—700 кг в виде 60%-ной HNO_3 дозируется во второй, третий и четвертый аппараты и 500—570 кг в виде 96—99%-ной HNO_3 — в последние три аппарата); серной кислоты 1600 кг (дозируется в виде 25—40%-ного олеума только в последний аппарат). Выход тротила 87% от теоретического.

Температура в аппаратах поддерживается постоянной автоматически. При неконтролируемом подъеме температуры содержимое нитраторов и сепараторов автоматически сбрасывается в аварийный чан.

В патенте [231] Самуэльсен предлагает использовать аналогичную противоточную установку для шестистадийного нитрования мононитротолуола до динитротолуола и приводит результаты испытаний пилотной установки, режим работы которой приведен ниже

№ нитратора	1	2	3	4	5	6
Температура, °С	65	75	80	85	90	90
Состав нитросмеси (без окислов азота), %						
H_2SO_4	89,2	90,1	87,8	89,8	91,4	91,8
HNO_3	0,9	3,0	7,9	7 5	7,5	7,5
H_2O	9,9	6,9	4,3	2,7	1,1	0,5
Дозировка компонентов, кг/мин						
МНТ	0,7	—	—	—	—	—
H_2SO_4	—	—	0,213	0,155	0,038	0,905
HNO_3	0,09	0,187	0,168	0,122	0,030	0,079
Реакционная нагрузка по аппаратам моль/моль ТНТ	0,35	0,65	0,50	0,40	0,08	0,02

Как видно из этих данных, в аппаратах поддерживается высокая концентрация серной кислоты и довольно высокое содержание азотной кислоты (7—8%) Дозировка безводной нитросмеси, содержащей около 14% HNO_3, производится

в несколько точек системы, причем в последний аппарат дозируется не менее 60% и не более 75% от общего количества нитросмеси Применяется рециркуляция отработанной кислоты из сепаратора в нитратор и рекомендуется поддерживать модуль ванны не менее 4 (лучше всего 9), при этом подчеркивается благоприятная роль рециркуляции в повышении производительности Такая установка с нитраторами объемом 36 л каждый имеет производительность 1 кг/мин или около 400 кг·ч тротила-сырца с 1 м³ реакционного объема (без учета объема сепаратора)

Французский способ. О методе производства тротила во Франции прямых литературных данных нет. По косвенным сведениям (описание аварий на французских заводах, производящих взрывчатые вещества) [239] тротил получают противоточным методом на установке непрерывного действия, включающей 13 нитраторов и 13 сепараторов. Дозировка компонентов идет через ротаметры. Контроль за ходом процесса проводится путем определения плотности нитропродукта в нескольких (но не во всех) аппаратах; температура записывается автоматически. Аппараты снабжены аварийными спускными устройствами, которые приводятся в действие как автоматически от электрического устройства, так и вручную.

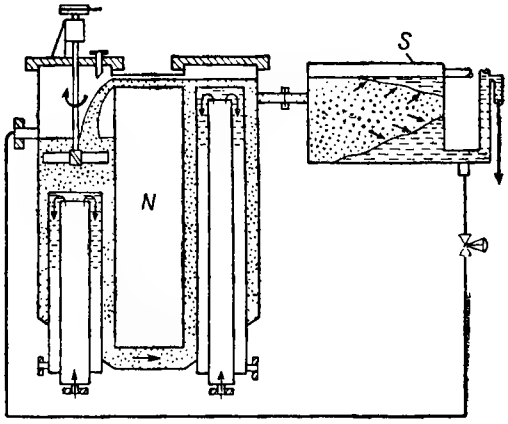


Рис. 61. Совмещенный аппарат (нитратор — сепаратор) для противоточного нитрования: *N* — нитратор; S — сепаратор.

Установка обслуживается рабочими, находящимися внутри здания, непосредственно возле аппаратов.

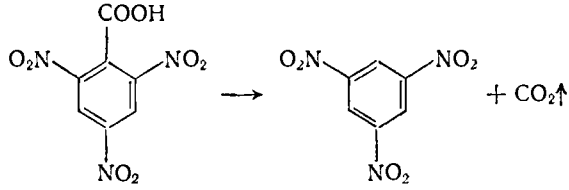
Общее количество нитраторов и сепараторов 32 (так как стоит 32 прибора для аварийной выгрузки).

Промывка тротила от кислоты

Тротил, полученный в мастерской нитрования, содержит 3—5% кислоты, от которой его необходимо освободить промыванием водой. Применение щелочи для нейтрализации кислоты при окончательной промывке не допускается вследствие возможности получения высокочувствительных и малостойких металлических производных тротила.

Тротил, обычно в расплавленном состоянии, промывают горячей водой, при этом кроме минеральной кислоты в раствор переходит также часть продуктов побочных реакций, например

тринитрокрезол, тринитробензойная кислота. Последняя при горячей промывке частично переходит в тринитробензол:



В прошлом промывку тротила проводили периодическим методом путем смешивания расплавленного продукта с горячей промывной жидкостью и последующей декантацией в том же аппарате. Промывные аппараты обычно были деревянными, позже их стали делать из нержавеющей стали. Промывку проводили четыре — шесть раз до остаточной кислотности 0,1—0,01% (в зависимости от способа очистки). Потери тротила с промывной водой достигали 0,5%.

На современных установках промывку тротила проводят в аппаратах непрерывного действия с применением противотока между тротилом и промывной водой. Это снижает количество промывной воды до минимума, а следовательно, сокращает потери тротила и, что не менее важно, уменьшает количество токсичной промывной воды, облегчая тем самым водоочистку. Промывку обычно ведут на установках, по конструкции аналогичных нитрационным установкам.

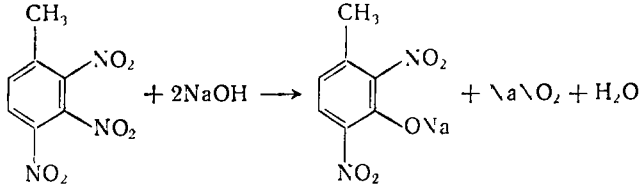
Очистка тротила

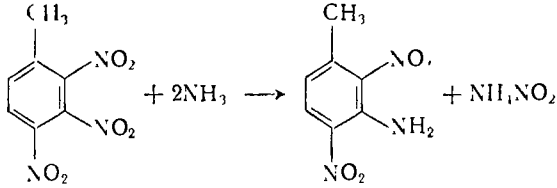
Известны многочисленные попытки изменения изомерного состава мононитротолуола, однако в промышленности удалось осуществить лишь один способ, основанный на снижении температуры нитрования толуола до мононитротолуола. Более сложные методы, например использование в качестве нитрующего агента смеси азотной кислоты с уксусным ангидридом, предложенное Урбанским [187], применения не нашли.

Нитрование чистых орто- и пара-изомеров мононитротолуола, отделенных от мета-изомера двойной вакуумной дистилляцией [240], нашло лишь ограниченное применение.

Тротил по-прежнему получают с содержанием до 5% несимметричных изомеров тринитротолуола, что требует его очистки. Промытый тротил-сырец с температурой затвердевания не ниже 77,4 °С содержит до 6% примесей, представляющих собой главным образом несимметричные изомеры тринитротолуола и динитротолуола, а также тетранитрометан, продукты окисления и др. Эти примеси вызывают понижение температуры затвердевания тротила и ухудшают его служебные качества (придают маслянистость). Поэтому тротил-сырец очищают химическим или физическим способом.

Химический способ очистки. Этот способ очистки тротила-сырца основывается на переводе примеси путем воздействия на них различными реагентами в растворимые в воде соединения. Подобрать подобные реагенты нетрудно, так как основными примесями в тротиле являются несимметричные тринитротолуолы, легко замещающие нитрогруппу, стоящую в мета положении по отношению к метильной группе. Такими реагентами могут быть, например, щелочь, аммиак, метиламин и другие аминопроизводные. Взаимодействие со щелочью и аммиаком идет по схемам [243]

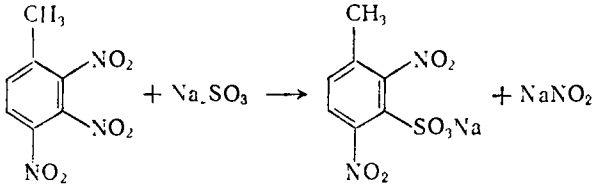




Полученный по второй схеме динитротолуидин при обработке серной кислотой переходит в раствор в виде сернокислой соли.

Более удобным реагентом оказался сульфит натрия, и в течение последних 40 лет его широко используют для очистки тротила-сырца.

С несимметричными изомерами тринитротолуола сульфит натрия реагирует на холоду, образуя динитротолуолсульфонаты натрия, хорошо растворимые в воде:



Тетранитрометан также достаточно легко взаимодействует с сульфитом натрия. Конечным продуктом является тринитрометан — вещество, хорошо растворяющееся в воде с желтым окрашиванием:

$$C(NO_2)_4 + Na_2SO_3 + H_2O \longrightarrow C(NO_2)_3H + NaNO_2 + NaHSO_4$$

С тринитробензолом сульфит натрия образует аддитивное соединение ярко-красного цвета, легкорастворимое в разбавленных растворах сульфита натрия.

Продукты окисления фенольного типа также легко растворяются в разбавленных растворах сульфита натрия, образуя феноляты.

На недонитрованные примеси тротила, динитротолуолы, динитробензол, а также тринитро-*м*-ксилол — разбавленные растворы сульфита натрия практически не действуют. Поэтому тротил, направляемый на сульфитную очистку, должен содержать по возможности минимальное количество этих соединений.

С разбавленным раствором сульфита натрия при низкой температуре α-тринитротолуол практически не реагирует, но с концентрированным образует аддитивные и другие соединения. Часть этих соединений разлагается водой с регенерацией α-тринитротолуола.

Растворимость α-тринитротолуола в растворах сульфита натрия зависит от концентрации раствора и температуры (см. стр. 179); с повышением концентрации раствора и температуры растворимость возрастает. Поэтому на заводах обычно работают с разбавленными растворами сульфита натрия. Если очистку проводят при 75 °С, то концентрация активного сульфита натрия в растворе должна быть не выше 2%, при температуре 60 °С и ниже концентрацию можно повышать до 5—6% активного Na_2SO_3.

Обработка сульфитным раствором дает лучшие результаты, если ей подвергается тротил в виде кристаллов или, в крайнем случае, в виде мелких гранул. Так как при образовании кристаллов жидкие примеси собираются в виде тонкой пленки на поверхности кристаллов, то они легко подвергаются действию сульфита, в то время как в расплавленном тротиле или в крупных гранулах примеси распределены по всей массе и, таким образом, как бы предохранены от воздействия сульфита. По указанной причине очистка тротила раствором сульфита натрия дает лучшие результаты, если ей предшествует кристаллизация расплавленного тротила под водой. Этот способ очистки применялся на большинстве заводов Германии, Франции и США во время второй мировой войны.

Основными аппаратами мастерской сульфитной очистки являются кристаллизаторы и вакуум-воронки.

Кристаллизатор представляет собой хромоникелевый вертикальный сварной цилиндрический бак, покрытый снаружи слоем изоляционного материала. Кристаллизатор снабжен рамной мешалкой, вращающейся со скоростью около 25 об/мин. Реакционная масса в кристаллизаторе охлаждается за счет испарения при просасывании воздуха через вентиляционную трубу, расположенную на крышке. В нижней части кристаллизатора имеется разгрузочный штуцер с краном.

Воронки — хромоникелевый сварной цилиндрический сосуд с конусным дном. В нижней части цилиндра помещена решетка, на которой лежит фильтрующая сетка. В воронке вверху и под сеткой расположены два трубных кольца с отверстием для подвода горячей воды или пара. В нижней части конуса имеется сток для промывной воды, в средней — сток для расплавленного тротила.

В кристаллизатор при работающей мешалке заливают горячую воду (нагретую до 80 °С) и расплавленный тротил (1 : 1 по объ-

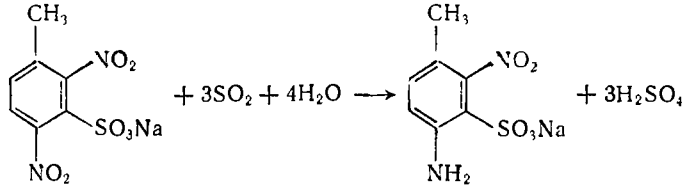
ему). Охлаждают, включив вентиляцию, до 56—58 °С и приливают 10—15% раствор сульфита натрия в таком количестве, чтобы его концентрация в кристаллизаторе была 2,5—3%.

По окончании кристаллизации массу из кристаллизатора спускают на воронку и отсасывают сульфитный маточный раствор в специальный приемник. Затем тротил промывают теплой водой

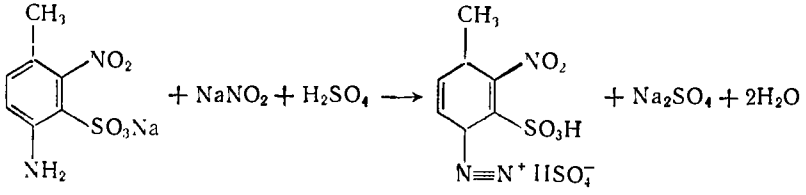
На воронке, помимо отжима и отмывки водой отработанного сульфитного раствора, происходит также отмывка горячей водой легкоплавких примесей тротила, скопившихся на поверхности кристаллов во время кристаллизации (динитротоluол, динитробензол). Температура промывной воды должна быть в пределах 60—68 °С. Более горячая вода может сплавить кристаллы тротила в комки, более холодная не расплавит примесь динитротолуола, оставшегося в виде пленки на поверхности кристаллов. Кристаллы промывают до получения прозрачной промывной воды (отсутствие расплавленного динитротолуола).

Отработанный сульфит натрия и промывную воду нельзя смешивать (их нужно направлять в разные ловушки) по следующей причине. Сульфитная вода содержит натриевую соль динитротолуолсульфокислоты $CH_3C_6H_2(NO_2)_2SO_3Na$, сульфит натрия Na_2SO_3 и нитрит натрия $NaNO_2$. При смешении этой воды с промывной водой, содержащей H_2SO_4, могут пойти следующие реакции [198]:

$$Na_2SO_3 + 2H_2SO_4 \longrightarrow 2NaHSO_4 + H_2O + SO_2$$



Натриевая соль нитроаминотолуолсульфокислоты будет в кислой среде диазотироваться:



Конечный продукт этой реакции — нитродиазотолуолсульфокислота, нестойкая к температурным воздействиям и очень чувствительная к удару, вследствие чего образование ее опасно и нежелательно

При соблюдении указанного правила сульфитная очистка является значительно менее опасной операцией, чем кристаллизация тротила из растворителя (особенно в пожарном отношении). Однако значительное скопление тротила в аппаратах, главным

образом из-за периодичности их работы, резко снижает это преимущество Заметим попутно, что периодичность процесса сильно затрудняет применение автоматизации контроля и управления процессом

Сульфитная очистка кристаллизованного тротила и особенно процесс кристаллизации тротила под водой в аппарате непрерывного действия представляет большие трудности Сравнительно легко решается проблема сульфитной очистки непрерывным методом расплавленного тротила Однако этот способ имеет существенные недостатки по сравнению с очисткой кристаллического продукта, главными из которых являются более низкая степень очистки и повышение потери α-тринитротолуола из-за высокой

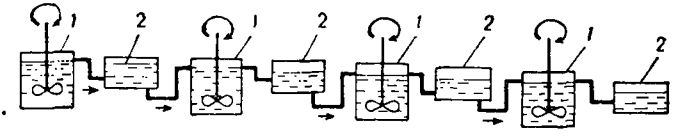


Рис. 62. Схема установки непрерывной промывки расплавленного тротила сульфитом натрия.
1 — промывные аппараты *2* — сепараторы

температуры процесса При очистке расплавленного тротила необходимо тонкое эмульгирование для увеличения поверхности соприкосновения реагирующих компонентов В таких условиях температура затвердевания тротила-сырца может быть повышена на 2—2,2 °С Несмотря на указанные недостатки, уже во время второй мировой войны на некоторых заводах Германии и большинстве заводов Англии проводили сульфитную очистку тротила в расплавленном состоянии. В настоящее время в большинстве стран применяется сульфитная очистка тротила только в расплавленном состоянии в аппаратах непрерывного действия при противоточном движении реагирующих компонентов.

В Англии во время второй мировой войны очистку тротила проводили в чанах с мешалкой, где предварительно тротил отмывали от кислоты К расплавленному тротилу приливали 1,5% раствор сульфита натрия (на 1 вес. ч тротила 1 вес. ч. раствора) при 75—77 °С и перемешивали в течение 1 ч Делали две такие промывки Для изготовления тротила повышенного качества применяли 2% раствор сульфита.

В Германии был установлен следующий режим сульфитной очистки в расплавленном состоянии: концентрация сульфитного раствора 6%, количество раствора $^1/_4$—$^1/_5$ от веса тротила, температура 80 °С, время обработки 15—20 мин. По другому варианту очистку проводили при 80—82 °С 1% раствором сульфита натрия, взятым в количестве, равном весу тротила После сульфитной очистки делали две-три водные промывки, и далее тротил отправляли на сушку.

На Шлебушском заводе (Германия) работала установка по очистке расплавленного тротила в аппаратах непрерывного действия, аналогичных принятым на том же заводе для нитрования.

Установка (рис 62) состоит из ряда поставленных каскадно и последовательно соединенных чередующихся промывных аппаратов и сепараторов В первом промывном аппарате проводится промывка тротила водой, во втором — раствором сульфита натрия и в последующих двух — снова водой.

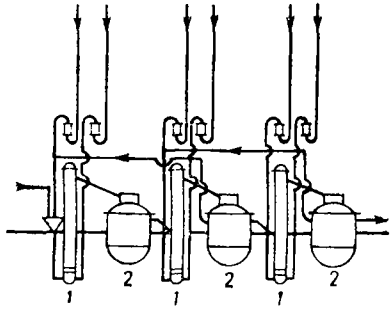


Рис. 63. Схема непрерывной промывки расплавленного тротила прямоточно-противоточным методом:
1—промывные колонны, *2*—сепараторы.

Установка непрерывного действия для промывки расплавленного тротила водой или водным раствором сульфита натрия (рис. 63) состоит из ряда последовательно соединенных чередующихся промывных колонн и сепараторов. При промывке используется прямоток в колонне и противоток между отдельными звеньями установки (колонна — сепаратор) Такой принцип промывки обеспечивает минимальные потери продукта за счет растворения его в промывной жидкости

По канадскому методу [234] промывку расплавленного тротила водой и затем раствором сульфита натрия проводят в противотоке в серии U-образных аппаратов, соединенных с сепараторами, конструкция которых аналогична принятым при нитровании (см. рис. 61). Очистку ведут при максимальной рециркуляции, поддерживая температуру 80 °С.

В США в конце войны сульфит натрия был заменен на сульфит аммония, при этом очищали тротил без предварительной промывки его Это увеличило выход продукта (за счет исключения потерь при предварительной промывке) и сократило общее время очистки Однако применение сульфита аммония для очистки создает угрозу образования очень чувствительной и нестойкой нитродиазотолуолсульфокислоты Разобранные выше процессы образования этого соединиения с сульфитом аммония идут легче, чем с сульфитом натрия.

Физические способы очистки. Сульфитный метод очистки тротила имеет весьма существенные недостатки — большие безвозвратные потери продукта (до 10%) и образование значительного количества очень токсичной отработанной воды. Физические способы очистки тротила, основанные на перекристаллизации его из растворителя или промывке кристаллов растворителями, уменьшают безвозвратные потери. Выделенные из растворителя примеси могут быть использованы как взрывчатые вещества.

Давно известен способ очистки тротила перекристаллизацией его из спирта. Этот способ был распространен до начала второй

мировой войны, а затем был практически вытеснен сульфитной очисткой тротила

В Германии во время второй мировой войны на ряде заводов тротил очищали кристаллизацией из спирта, которого брали 3 ч. на 1 ч. тротила. Это количество было недостаточным для полного растворения тротила, нерастворенная (расплавленная) часть тротила при охлаждении закристаллизовывалась и лишь промывалась горячим спиртом. Тротил отделяли от маточного раствора на вакуум-фильтре и промывали чистым спиртом

На одном из заводов на этом же вакуум-фильтре тротил сушили теплым воздухом (температура 60 °С), который подавали под сетку фильтра, одновременно тротил перемешивали. Отсасываемый воздух проходил через рекуперационную установку

Спирт для очистки используют 5—6 раз, а затем передают на ректификацию. При ректификации в результате разгонки получают вновь чистый спирт и примеси тротила, которые под названием «тротиловое масло» используют для приготовления аммонитов.

Спиртовая очистка тротила имеет два преимущества: отсутствие токсичных промывных вод и возможность использования отделенных от тротила примесей. Вместе с тем способ имеет ряд существенных недостатков. Основными из них являются пожаро- и взрывоопасность, потери дорогого растворителя, громоздкость аппаратуры и ряд других

В Германии тротил очищали также перекристаллизацией его из толуола по той же технологической схеме, что и кристаллизация из спирта. Разница состояла в том, что тротил полностью растворяли в толуоле при 60 °С. Для этого на 0,9 вес. ч. тротила брали 1 вес. ч. толуола. Раствор охлаждали до 25 °С, и выкристаллизовавшийся при этом тротил отжимали на центрифуге, после чего многократно промывали. Регенерировали толуол перегонкой с острым паром.

Делалась попытка осуществить очистку тротила кристаллизацией его из азотной кислоты на двух установках непрерывного действия. Очистка проводилась следующим образом. Тротил растворяли при 60 °С в азотной кислоте (примерно 70%-ной, взятой в количестве 3:1). Раствор тротила непрерывно подавали в кристаллизатор с мешалкой, где поддерживали температуру 25—30 °С. Из кристаллизатора содержимое попадало на ленточный ячейковый вакуум-фильтр, где отсасывалась маточная кислота и продукт промывался последовательно крепкой 60% и разбавленной 30% азотной кислотой, а затем теплой и холодной водой. Промывные воды использовали вновь, крепкую промывную кислоту добавляли к маточному раствору, смесь укрепляли концентрированной азотной кислотой и применяли для растворения тротила. Избыток маточной и промывной кислот разбавляли водой для выделения нитропродукта, который шел на приготовление взрывчатых смесей.

Очищенный таким образом тротил расплавляли, промывали дополнительно горячей водой, а затем высушивали.

В патентах [244—246] предложены непрерывные способы кристаллизации тротила из азотной кислоты Согласно патенту [245] технологическая схема очистки включает обогреваемый смеситель, в который при 80 °С подаются тротил, маточная кислота и свежая 60% HNO_3 в соотношении 5 · 10 1,1 Затем масса перетекает в два последовательно соединенных кристаллизатора, где происходит охлаждение до 30 °С, и далее на барабанном вакуум-фильтре производится отжим маточного раствора

Проведено [247] сравнительное изучение различных способов очистки тротила кристаллизацией из азотной кислоты (60—65% HNO_3), из смеси толуол — гептан, а также промывкой на фильтре измельченного продукта теми же растворителями

В США применяли очистку тротила промывкой его ксилолом [248]. Смесь расплавленного тротила с ксилолом охлаждали и

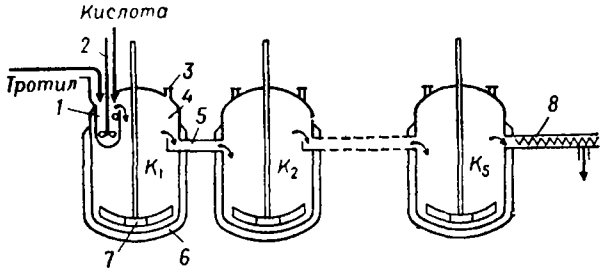


Рис. 64. Схема непрерывной кристаллизации тротила.
K_1, K_2, ..., K_5 — кристаллизатор; *1* — растворитель, *2* — мешалка, *3* — патрубок вентиляционной трубы; *4* — карман для перетока, *5* — переточная труба *6* — рубашка, *7* — мешалка, *8* — шнек.

фильтровали. Затем находящиеся на поверхности кристаллов тротила примеси смывали чистым ксилолом. Маточный ксилол подвергали разгонке, и выделенное из него «тротиловое масло» использовали в производстве незамерзающих динамитов.

На шведском заводе получения тротила непрерывно-противоточным методом Бофорса — Норелля осуществлена непрерывная кристаллизация тротила из азотной кислоты (рис. 64) [249]. Установка состоит из пяти последовательно соединенных кристаллизаторов $K_1 — K_5$, снабженных рубашками и мешалками. Переток массы из одного кристаллизатора в другой происходит по трубам через карманы. Из последнего кристаллизатора масса поступает в трубу, снабженную винтом для принудительной эвакуации кристаллов В первом кристаллизаторе под крышкой установлен маленький аппарат для растворения *1* с мешалкой *2*. В него подают расплавленный тротил и азотную кислоту, в которой растворяется тротил. Полученный раствор перетекает через перелив в кристаллизатор K_1. Перелив удерживает механические примеси. Первый кристаллизатор подогревается, второй охлаждается, в нем начинается кристаллизация, заканчивающаяся в пятом аппарате

Сушка тротила

Сушат тротил в отдельном, удаленном на необходимое с точки зрения безопасности расстояние и окруженном земляным валом здании. Сушильные агрегаты состоят из сушильной ванны и барабана для чешуирования тротила

Сушильные ванны представляют собой цилиндрические или прямоугольные аппараты На дне их имеются змеевики для глухого пара и воздушные барботеры. Сушку проводят путем продувания сжатого воздуха давлением 0,3—0,4 кгс/см^2 через слой расплавленного (нагретого до 90—100 °С) тротила. Отработанный воздух вместе с влагой уходит в вентилятор через трубу, присоединенную к верхней части крышки. Под крышкой вмонтированы оросительные трубы дренчерной системы для тушения водой пожара в случае воспламенения тротила.

Температуру внутри сушильных аппаратов измеряют, как правило, дистанционными термопарами Объем сушильной ванны определяется скоростью сушки тротила, которая, в свою очередь, является функцией толщины слоя, температуры и скорости продувания воздуха.

Барабан для чешуирования представляет собой полый горизонтальный цилиндр, охлаждаемый изнутри водой. Под барабаном расположено корыто с паровым змеевиком на дне, в которое из сушильной ванны поступает расплавленный тротил Барабан, частично опущенный в расплавленный тротил, вращаясь, захватывает на свою холодную поверхность тротил, который застывает тонкой коркой. Застывший тротил снимается с барабана в виде чешуек бронзовым ножом и падает в бункер.

Предложено [250] чешуировать тротил выливанием расплавленного продукта через капиллярные трубки, нагретые до температуры, несколько превышающей температуру плавления тротила. Плотность такого тротила: объемная 0,9—1,05, абсолютная 1,55—1,60 В некоторых случаях тротил подвергают грануллированию в холодной воде Для этого струю расплавленного тротила впускают между двумя струями воды в сосуд с холодной водой Образовавшиеся гранулы отжимают на вакуум-фильтре и сушат в тоннельных сушилках.

Требования к готовому тротилу

Готовый тротил первого сорта в большинстве стран [251] должен удовлетворять соответствующим техническим условиям по внешнему виду должен представлять однородную массу в виде чешуек или гранул светло-желтого цвета, без посторонних механических включений. Температура затвердевания его не менее 80,2 °С; содержание влаги и летучих не более 0,07%; кислотность по H_2SO_4 не более 0,01%; содержание веществ, нерастворимых в бензоле или толуоле, не более 0,1% и маслянистость не более, чем у эталонного образца.

Наиболее важным критерием качества тротила является температура затвердевания, которая свидетельствует о чистоте продукта и, следовательно, его стойкости Другим фактором, также влияющим на химическую стойкость как самого тротила, так и оболочки снаряда, является содержание кислоты. Содержание влаги и летучих веществ в тротиле обусловливает взрывчатые свойства его, так как повышенное содержание влаги уменьшает восприимчивость тротила к детонации. Повышение содержания нерастворимых примесей может изменить чувствительность тротила; так, примесь песка увеличивает чувствительность тротила к удару и трению. Маслянистость тротила в первую очередь обусловливает пониженную восприимчивость его к капсюлю-детонатору.

Тротил, не удовлетворяющий какому-либо из перечисленных условий, должен быть забракован. Все виды брака, не считая случайных причин (занесение ветром песка, увлажнение и т. п.), зависят от отклонений при ведении процесса производства Брак по кислотности бывает крайне редко и легко может быть исправлен повторной промывкой водой Брак по температуре затвердевания и маслянистости может получиться как из-за низкого качества тротила, поступившего из мастерской нитрования, так и вследствие нарушения процесса очистки Причиной может быть также плохая очистка от машинного масла сжатого воздуха, идущего для перемешивания в сушильную ванну.

Брак по нерастворимому остатку и цвету бывает вызван недостаточной степенью чистоты воды и аппаратуры Брак по влажности — результат недостаточной сушки (низкая температура, плохое перемешивание, большая скорость перемещения) и может быть исправлен повторной сушкой Брак по температуре затвердевания, маслянистости и нерастворимому остатку исправляют повторной очисткой, а брак по цвету исправить нельзя, и такой тротил идет на изготовление промышленных взрывчатых веществ

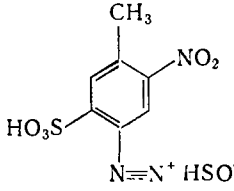
Обезвреживание сточных вод и утилизация сульфитных щелоков тротилового производства

В связи с резким увеличением производства тротила во время второй мировой войны* удаление сточных вод тротилового производства приобрело большое значение Не менее важной проблемой, тесно переплетающейся с первой, является использование отходов, содержащихся в сточной воде При производительности тротилового завода 4000 т/мес ежедневное потребление воды достигает 40 000 м³ [252]. Большая часть этой воды используется для охлаждения, но около 5000—6000 м³ идет для промывки и очистки тротила. В случае промывки вода загрязнена

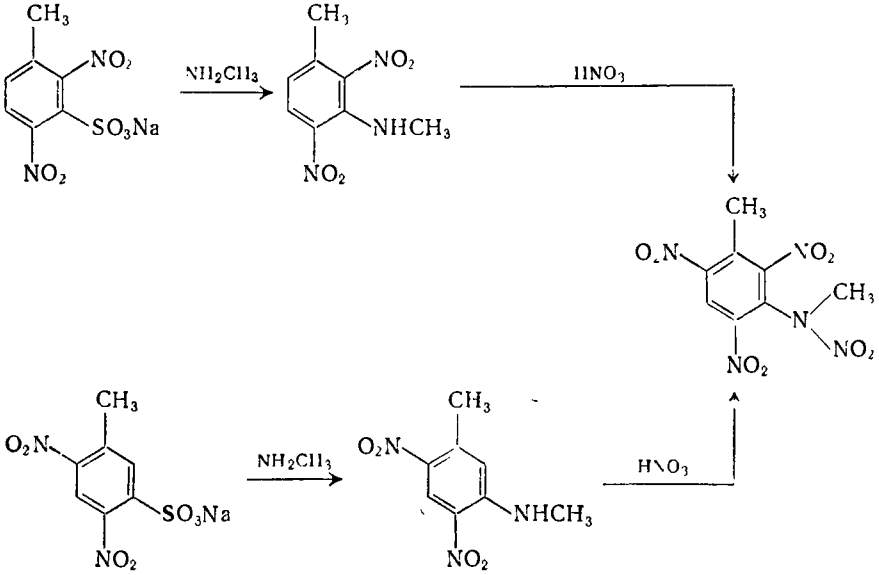
* В Германии производство тротила во время первой мировой войны достигало 3000 т/мес, во время второй мировой войны уже 20 000 т/мес.

кислотой и нитропродуктом. В случае очистки, если применялся сульфитный метод очистки (наиболее распространенный), вода загрязнена значительным количеством нитропродукта и поэтому является очень токсичной. В среднем в такой воде количество токсогена равно 80—90 кг на 1 т готового продукта.

Известны многочисленные попытки утилизации отходов сульфитной очистки путем переработки их в соответствующие полезные продукты. Так, предложено перерабатывать их путем восстановления и последующего диазотирования в 2-нитро-4-диазо-5-толуол сульфокислоту, которая выпадает из раствора в виде осадка [198]:



В Англии во время первой мировой войны из сульфитных щелоков действием на них метиламином получали N-метилдинитротолуол, который затем нитровали до 2,4,6-тринитро-3 метилнитраминотолуола (метилтетрила) [34]:



Этой реакцией интересуются и в настоящее время [253].

Предложено [254] восстанавливать натриевую соль 2,4 динитротолуол-3 сульфокислоты до *м*-толуолдиамино-3 сульфокислоты, являющейся промежуточным продуктом для азокрасителей. Окисление 2,4-динитротолуол-3 сульфокислоты перманганатом калия в щелочной среде приводит к образованию 2,4-динитро-3-сульфобензойной кислоты, также промежуточного продукта в производстве азокрасителей. Однако ни один из перечисленных способов не завоевал твердых позиций в промышленности, главным образом из за экономических соображений. Поэтому по-прежнему актуальна проблема обезвреживания токсичных сточных вод перед спуском их в водоемы.

Установлено, что для обезвреживания сточных вод тротилового производства требуется разбавление их минимально в 100 000 раз, что доступно только при наличии очень многоводной реки или моря. По этой причине заводы, удаленные от больших водных бассейнов, должны иметь специальные установки по очистке или уничтожению сточной производственной воды.

Вначале сточные воды пропускают через лабиринт ловушек для осаждения находящейся в них эмульсии тротила. При этом ловушки для кислых и щелочных вод должны быть разделены, так как смешение этих вод недопустимо из-за возможности образования высокочувствительного взрывчатого вещества — динитродиазотолуолсульфокислоты. Кислая вода, как правило, обезвреживается простой нейтрализацией известью, щелочная приносит гораздо больше хлопот. Попытки удаления динитротолуолсульфокислоты путем абсорбции углем, ионообменными смолами [255] или экстракцией дибутилфталатом желаемых результатов не принесли.

Способы очистки сточных вод хлорированием, электролизом или восстановлением нитросоединений железными стружками неприемлемы вследствие дороговизны. На очистку 1 м^3 воды требуется до 40 кВт·ч энергии или 30 кг железа при восстановлении железными стружками.

Биологический метод очистки путем окисления нитросоединений микроорганизмами приводит к деструкции тротила, но сульфокислоты остаются неизменными и микрофлора быстро погибает [256—258].

В США в течение всего военного времени сточные воды тротиловых заводов, расположенных вблизи больших рек, сливали в них. Исследованиями было установлено, что при известной степени разбавления вода рек по вкусу, токсичности, кислотности и цвету остается пригодной для целей водоснабжения и жизни рыб. Там, где нет возможности сливать сточные воды в большие водные потоки, сточные воды выпаривают, а остаток сжигают.

В Германии кислые сточные воды предварительно нейтрализуют и затем уже сбрасывают в водоемы или упаривают и сжигают [252]. Нейтрализация проводится известковым молоком до pH 6—8. Установка для нейтрализации работает по следующей схеме. Промывные воды поступают в специальные отстойники-лабиринты. Известь для нейтрализации гасят в барабанах, полученное известковое молоко перемешивают в баках и через автоматический регулятор направляют в лабиринт, где оно смешивается со сточными водами Далее вода идет в большой осветительный бассейн, где осаждается образующийся гипсовый шлам Шлам из бассейна перекачивают насосом на всасывающий фильтр и оттуда вывозят в специальные ямы. Из осветительного бассейна вода через коксовый фильтр стекает в большой водоем [259].

На современных заводах применяют противоточную промывку тротила раствором сульфита натрия, это позволяет свести к

минимуму количество сточной щелочной воды. Такую воду уничтожают путем испарения и последующего сжигания мокрого остатка в присутствии железного катализатора при 760 °С и выше [234]. Согласно этому методу загрязненная вода испаряется в печи и пары вместе с воздухом просасываются через наполненную катализатором металлическую трубку, помещенную также в печь. Более активным катализатором оказался хромит меди [257].

Охрана труда и техника безопасности в производстве тротила

Для тротилового производства следует учитывать три особенности: взрывоопасность, пожароопасность и вредность.

Опасность возникновения пожара при производстве тротила обусловливается многими причинами:

а) возможность загорания тротила, особенно при сушке его и при долгом соприкосновении с нагретым телом (стенки парового змеевика, паровых труб и др.);

б) возможность воспламенения толуола от искры (температура вспышки толуола 7,7 °С, температура воспламенения 554 °С);

в) опасность загорания толуола при соприкосновении с меланжем или с парами азотной кислоты.

При производстве тротила возможны следующие вредные воздействия на организм:

окислов азота и паров азотной кислоты на кровь и протоплазму (предельно допустимая концентрация 0,005 мг/л в пересчете на N_2O_5);

паров толуола на кровь, органы дыхания, нервные клетки (предельно допустимая концентрация 0,1 мг/л),

паров серной кислоты (SO_3 из олеума) на слизистые оболочки (предельно допустимая концентрация 0,02 мг/л);

пыли тротила (предельно допустимая концентрация 2 мг/м^3).

Кроме того, серная, азотная и отработанная кислоты, а также промывная вода вызывают ожоги кожи.

В связи с изложенным выше помещения и здания, в которых осуществляется производство тротила, должны быть максимально огнестойкими, удобными для обслуживания процесса и по возможности небольшими по высоте. Все опасные мастерские (нитрования, очистки, сушки) и склад следует окружать земляными валами. Здания должны иметь легкую фасадную сторону с большими окнами и крышу вышибного типа. Двери и лестницы нужно делать такими, чтобы в случае необходимости обеспечить быструю эвакуацию людей; каждое помещение должно иметь не менее двух выходов и расстояние до выхода от рабочего места не более 15 м. Для искусственного освещения необходимо использовать взрывобезопасные светильники. Вентиляция должна обеспечивать содержание в воздухе вредных газов, паров и пыли не выше предельно допустимого. В нитраторах, сушильных ваннах

и других подобных аппаратах необходим индивидуальный отсос газов

Для предупреждения возможных случаев пожара хранилища для толуола располагают вне здания В нитраторах и сепараторах первой и второй стадий желательно иметь устройство для подачи углекислого газа в случае пожара. Помещение сушки оборудуется дренчерной системой пожаротушения Внутри всех зданий устанавливаются гидранты, а водопроводная сеть как в зданиях, так и по двору должна быть кольцевой.

Газы из аппаратов, направляемые на абсорбцию, собирают в два различных коллектора· первый — для газов из аппаратов первой стадии и второи — для аппаратов второи и третьей стадий, чтобы избежать соприкосновения паров толуола с парами крепкой азотнои кислоты Конденсат из этих коллекторов принимается в разные емкости.

Основным мероприятием по предупреждению взрывов является строгое соблюдение технологического режима

Нитрование, как уже отмечалось выше, является экзотермической реакцией, которая к тому же сопровождается окислением и гидратацией серной и азотной кислот водой, образующейся при нитровании и окислении, в результате чего общии тепловой эффект практически удваивается. Для соблюдения теплового равновесия системы нитраторы снабжают мощными охлаждающими устройствами. Нарушение теплового равновесия может быть вызвано прекращением подачи хладоагента или неправильным ведением процесса.

При замедленной реакции (вследствие пониженнои температуры или недостаточной концентрации одного из компонентов) в аппарате будут накапливаться не вступившие во взаимодеиствие компоненты, что может вызвать быстрое повышение температуры, которое уже невозможно будет сдержать охлаждением В первой и второи стадиях нитрования такой случай может привести к выбросу нитромассы и пожару, а в третьей стадии даже к взрыву. Поэтому в нитрационном аппарате необходимо держать непрореагировавшие компоненты в безопасной концентрации.

В первой и второй стадиях нитрования при принятом температурном режиме и активности кислотных смесеи скорость нитрования велика. Взаимодействие между компонентами практически полностью заканчивается при сливе. В третьей стадии скорость нитрования значительно меньше, поэтому в ней при дозировке компонентов необходимо придерживаться безопасных концентраций. При определении безопасной концентрации нужно исходить из того, что в случае прекращения охлаждения температура нитромассы, когда прореагирует полностью один из компонентов (обычно это азотная кислота), не должна подниматься выше температуры 120 °С, при которой начинаются интенсивные окислительные процессы.

На третьей стадии нитрования очень опасно попадание в нитратор масла, тряпок и других предметов из легкоокисляющегося материала, так как высококонцентрированная кислотная смесь может вызвать их обугливание и загорание.

При проведении процесса нитрования аппаратчик в первую очередь должен следить за температурой. При скачке температуры до верхнего предела необходимо уменьшить или прекратить подачу компонентов, а при скачке температуры в аппарате третьей стадии выше 140 °С нужно спустить содержимое аппарата в аварийную емкость, наполненную водой, и туда одновременно подать сжатый воздух

Перемешивание в нитраторах должно быть обеспечено двумя независимо действующими и автоматически переключающимися источниками энергии, а при внезапной остановке мешалки надо прекратить подачу компонентов и включить усиленное охлаждение Для уменьшения возможности самовоспламенения тротила и полупродуктов его производства необходимо систематически очищать аппаратуру от остатков взрывчатого вещества Необходимо также, чтобы аппараты не имели мест, где был бы возможен застой вещества во время процесса и труднодоступных для очистки. Такие «мертвые» зоны являются наиболее вероятными очагами самовоспламенения.

Во всех аппаратах, где взрывчатое вещество находится при высокой температуре (нитраторы, сепараторы, сушильные ванны и др.), должны быть установлены приборы, автоматически регулирующие температуру и сигнализирующие о ее повышении сверх допустимого предела

Присутствие некоторых примесей также может повышать склонность тротила к самовоспламенению Особенно сильно это влияние оказывают, по-видимому, те примеси, которые содержатся в отходах тротила, так как большая часть случаев самовоспламенения в тротиловом производстве связана с переработкой отходов. Указанные продукты легко воспламеняются, и их горение легко переходит в детонацию Необходимо также иметь в виду повышенную чувствительность нагретых взрывчатых веществ к механическим воздействиям, которая часто является первопричиной возникновения аварии в производстве

Раз начавшись, горение взрывчатого вещества может пройти спокойно до конца, но может закончиться и детонацией. Горение бризантных взрывчатых веществ вначале идет менее интенсивно, поэтому возможно тушение пожара в момент его возникновения [26] Пожары в сепараторах и нитраторах тушат перемешиванием нитромассы мешалкой или, в крайнем случае, воздухом (лучше инертным газом: N_2, CO_2). Загоревшийся в сушильной ванне тротил тушат водой В нитраторах и сепараторах необходимо иметь надежно действующее приспособление для спуска нитромассы в специально устроенный резервуар, заполненный водой Подача компонентов должна быть сблокирована с перемешиванием так,

чтобы при остановке мешалки загрузка автоматически прекращалась Каждый нитратор необходимо снабдить устройством, показывающим, работает ли мешалка, а при прекращении подачи электроэнергии двигатель мешалки должен автоматически переключаться на другой источник питания.

Охлаждающие змеевики регулярно через каждые четыре недели нужно испытывать на герметичность пробным давлением не менее 5 кгс/см^2.

Трубопроводы, служащие для подачи нитросоединений в жидком состоянии, не должны иметь прогиба (провеса), укладывать их следует с достаточным равномерным уклоном таким образом, чтобы нитросоединение в них не могло застаиваться. Краны и вентили трубопроводов конструируют так, чтобы остатки взрывчатого вещества не могли собираться в «мертвых» зонах. Производительность взрывоопасных мастерских должна быть ограничена.

На тротиловых заводах Германии был осуществлен ряд мероприятий по автоблокировке и автоконтролю технологического процесса В мастерских нитрования имелись автоматические (электрические или гидравлические) прерыватели подачи компонентов в случае остановки мешалок аппаратов В нитраторах были установлены контактные термометры сопротивления, сблокированные с аварийной сигнализацией. В нитраторах третьей стадии нитрования такие термометры работали на два предела· нижний (76 °С) и верхний (96 °С)

Во всех мастерских нитрования имелись аварийные баки с водой для охлаждения на случай прекращения подачи воды из водопровода, которые выключались автоматически при падении давления в водопроводной сети Во всех мастерских, опасных в пожарном отношении, имелась спринклерная система Кроме того, к некоторым аппаратам (например, сушильной ванне) был подведен инертный газ

Производственные мастерские, как правило, строились небольшой мощности, на заводе существовало несколько одноименных параллельно работающих мастерских Мастерские нитрования для получения мононитротолуола, динитротолуола и тринитротолуола строили в разных зданиях В зданиях, где сосредоточивалось большое количество взрывчатых веществ, основное оборудование устанавливали ниже уровня грунта.

ЛИТЕРАТУРА

1 Wilbrand J, Ann der Chem, **128**, 178 (1863).
2 Milone M, Massu A, Gazz chim ital, **70**, 196 (1940).
3 Сидоров В А, Хим пром., **42**, № 2, 1 (1966).
4 Glowacki W, Blast Furnace Steel Plant, **31**, 659, 771 (1943), C A, **37**, 5947 (1943).
5 Desseigne G, Gladel V, Guillemin A., Sousselier V., Bull Assoc. fr chim Ind cuir, **17**, 11/12, 3597 (1956)
6 Pelletier n, Walter, Ann der Chem, 28, 293 (1838).
7. Deville St C, Ann chim phys, **3**, 178 (1841).
8 De Beule E, Bull Soc chim Belg, 42, 27 (1933)
9 Nolting E, Forel S, Ber, 18, 2668 (1885)
10 Dodak V., Seite J, Smejkl K., Chem. Prumysl, (12/37), № 2, 69 (1962)
11 Hollemann A, Chem Rev, **1**, 187 (1925); Van den Arend J, Recearch 28, 408 (1909)
12 Gibson W., Duckhan R., Fairbairn R, J Chem Soc, **121**, 270 (1922)
13. Jones W. W., Russel M., J. Chem. Soc. (London), **1947**, 921.

14 Портнов М. А., Томилов Б. М., ЖАХ **12**, 402 (1957)
15 Halfter G., Z anal Chem., **128**, 140 (1948)
16. Trejacques C., Leclery M., Bull sygnaletique, **17**, № 11—12, 3505 (1956)
17 Мелламед Ф., Гофман Е., Пром. орг. хим., **1**, 616 (1936)
18 Parsons J. S. и др., Analyt Chem., **33**, № 13, 1858 (1961)
19 Etienne L., Tranchaut J., Mem. poudres, **46—47**, 167 (1966)
20 Garner W. E., Abernethy C. L., Proc. Roy. Soc., **A99**, 213 (1921)
21 Cass R., Spedding H., Springall H., J. Chem. Soc. (London), **1957**, 3451
22 Bender F., Schulz G., Ber., **19**, 3237 (1886).
23 Fischer O., Hepp P., Ber., **26**, 223 (1893)
24 Green A. G., Grossland P. F., J. Chem. Soc., **89**, 1602 (1906)
25 Fields E., Meyerson S., J. Org. Chem., **33**, 4487 (1968)
26 Belstein F., Kuhlberg A., Ann. der Chem., **155**, 1 (1870); **156**, 81, 206 (1870), **169**, 81 (1873)
27. Brady O., Taylor A., J. Chem. Soc., **117**, 876 (1920), Brady O., Gibson W., J. Chem. Soc., **119**, 98 (1921), Brady O. L., J. Chem. Soc., **121**, 328 (1922)
28 Deville S. C., Ann. der Chem., **44**, 307 (1841); Desvergnes L., Monit. Sci., 223 (1925)
29 Rosenthiel A., Bull. Soc. chim. France, **11**, 3 (1869), Cunerth C., Ann. der Chem., **172**, 223 (1874)
30 Beilstein F., Kuhlberg A., Ann. Chem., **79**, 1 (1870)
31 Sirks H. A., Recearch, **27**, 208 (1903)
32 Desseingne G., Rabussier B., Mem. poudres, **42**, 7 (1960)
33 Roig F., Ardouin R., Jacouelin B., Mem. poudres, **45**, 7 (1963)
34 Urbanski T., Chemistry and Technology of Explosives, v. I, Warszawa, 1964
35 Bell J. M., Herty Ch. E., Ind. Eng. Chem., **11**, 1124 (1919)
36 Bell J. M., Cummings E. O., Ind. Eng. Chem., **11**, 1028 (1919)
37 Burkhardt L. A., J. Phys. Chem., **61**, 502, 1445 (1957)
38 Leclercy M., Myogle P., Mém. poudres **44**, 7 (1962)
39 Varsanyi G., Holly S., Fenicher L., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **41**, 309 (1964)
40 Kremann R., Rodinis O., Monatsh., **27**, 123 (1906), Kremann R., Honigsberg, Manermann O., Monatsh., **44**, 65 (1923)
41 Molard I. Mém. poudres, **40**, 13 (1958)
42 Авт. свид. СССР 215924, 1968. Бюлл. изобр., № 14 (1968)
43 Page H. J., Heasman B. R. J. Chem. Soc., **123**, 3235 (1923)
44 Heop P., Ann. Chem., **215**, 316, 344 (1882)
45 Drew R. B., J. Chem. Soc., **117**, 1615 (1920), Will W., Knoffer, Ber., **47**, 407, 704, 963 (1914)
46 Marqueyrol M., Kochler A., Jovinet P., Mem. poudres, **18**, 66 (1921), Bull. Soc. chim. France [4], **27**, 420 (1920)
47 Körner G., Contardi A., Rendi Conti. R. A. I., **24**, I, 888 (1915).
48 Korner G., Contardi A., Rendi Conti., **23**, 466 (1914)
49 Gehring D. G., Shirk J. E. Analyt. Chem., **39**, 1315 (1967)
50 Gehring D. G., Reddy G. S. Analyt. Chem. **40**, 792 (1968)
51 Connick W., May F. G. J. Thorpe B. W., Austral. J. Chem., **22**, 2685 (1969)
52 Burkhardt I. Bryde J., Acta Crystallogr., **7**, 135 (1954)
53 Tubank W. R., von Dolah R. W., U. S. Gov. Res. and Develop. Repts., **67**, № 21, 158 (1967)
54 Edwards G., Trans. Faraday Soc., **46**, 423 (1950)
55 Kast H., Jahresber., Mil. Vers.-Amts., **12**, 24 (1907); **14**, 18 (1909), **7** ges. Schuess- u. Sprengstoff., **6**, 7, 31, 67 (1911), 8, 135 (1913)
56 Dautriche M. H., Mém. poudres, **16**, 28 (1911—1912)
57 Lewis D. T., J. Appl. Chem., **3**, 154 (1953)
58 Dalbey E. R., Gey W. A., J. Phys. Chem., **61**, № 4, 507 (1957).

59 Ефремов Н Н, Изв ИФХА АН СССР, **17**, 130 (1949)
60 Cave G A, Krotinger N J, McCaleb J D, Ind Eng Chem **41**, 1286 (1949)
61 Pelchowicz Z, Bergmann G Bull Res Council (Israel), **1**, 134 (1951)
62 Gev W A, Dalebev E R, van Dolah R W, J Am Chem Soc, 78 1803 (1956)
63 Giua M Chimica delle sostanze esplosive Hoelpi, Milano, 1919
64 Беляев А Ф, ДАН СССР **27**, 113 (1940)
65 Robertson A J B, Trans Faraday Soc **44**, 977 (1948)
66 Menzies A W C, J Am Chem Soc. **42**, 2218 (1920)
67 Edwards G Trans Faraday Soc **46**, 423 (1950)
68 Taylor C A, Rinkenbach W H Ind Eng Chem **15**, 795 (1923)
69 Eubank W R, van Dolah R W, U S Gov Res and Develop Repts, **67**, № 21, 158 (1967)
70 Kirkbridl B J, Wyatt P A H, J Chem Soc (London), **1958**, 2100
71 Горст А Г, Химия и технология нитросоединений Оборонгиз, 1940, стр 130
72 Bell I M, Hertv Ch E, Ind Eng Chem, **11**, 1128 (1919)
73 Bell J M Sprv F H, Ind Eng Chem, **13**, 308 (1920)
74 Gibson W, Duckham R, Fairbairn R, J Chem Soc, **121**, 270 (1922)
75 Hrynakowski K, Kopuścinski Zb, Roczn Chem, **14**, 115 (1934)
76 Burkhardt I A, Moore D W, J Phys Chem, **60**, 1136 (1956); **61**, 1130 (1957)
77 Labowitz I C, J Phys Chem, **66**, 1197 (1962)
78 Urbanski T Rabek-Gawronska I, Roczn Chem, **14**, 239 (1934)
79 Кайбашев О К, Громова В Г Изв ИФХА АН СССР **20**, 49 (1950)
80 Langenscheidt F, Z ges Schiess- u Sprengstoffw, **14**, 66 (1919)
81 Burkhardt I A, J Phys Chem, **61**, 1447 (1957)
82 Gina M., Atti Accad Linc Roma, **23**, II, 481 (1914) Gazz chim ital **45**, I, 348 557 (1915); **45**, II, 306 351 (1915), **46**, II, 272 (1916) **52**, I, 186 (1922)
83 Hammick D, Andrews L, Hampson J, J Chem Soc (London), **1932**, 17
84 Tamburrini V Ann chim France appl, **67**, 275 (1927)
85 Lehmstedt K, Z ges Schiess- u Sprengstoffw, **13**, 118 (1918)
86 Hackel J Roczn Chem **16**, 323 (1936)
87 Bell I, Gordon E, Sprv F, White W, Ind Eng Chem, **13**, 59 (1920)
88 Urbanski T, Roczn Chem, **13**, 399 (1933).
89 Burkhardt I A, J Phys Chem, **61**, 1130 (1957)
90 Ефремов Н Н, Тихомирова А Изв ИФХА АН СССР, **3**, 269 (1926); **4**, 65 (1928)
91 Ефремов Н Н, Ж **51**, 353 (1918); **59**, 391 (1927).
92 Горот А Г Порохa и взрывчатые вещества Оборонгиз 1949, стр 111
93 Prentiss I Army Ordnance, 4, 117, 184, 242 (1923).
94 Tammann G Z physik Chem (Leipzig) 85, 273 (1913)
95 Edwards G, Trans Faraday Soc, **46**, 423 (1950)
96 Robertson A J R, Trans Faraday Soc, **44**, 977 (1948).
97 Bichel C E, New Methods of Testing Explosives London 1905
98 Brand J C D Horning W C, Thornley M B J Chem Soc (London), **1952**, 1374
99 Wegscheider R, C II 185 (1933), II, 2122 (1936) I 1123 (1937)
100 Dakons J C, Adolph H G Kamblet M T, Tetrahedron, **19**, 801 (1963)
101 Novak V Kozak R, Matousek P, Jurecek M, Coll Czech Chem Comm, **28**, 987 (1963)
102 Farmer R C, J Chem Soc, **79**, 863 (1901); **117** 1444 (1920).

103 Wilbrand J, Ann der Chem, 128, 178 (1863).
104 Korczynski A, Anz Akad Wiss., Krakow, 1908, 633, 1909, 610; C, II, 2009 (1908), II, 805 (1909)
105 Стефанович И В., Металлические производные ароматических полинитропроизводных, Л., ВТА, 1928
106 Hantzsch A, Kissel H, Ber, 32, 2140 (1899).
107 Angeli A, Gazz chim. ital, 27, II, 366 (1897).
108 Meisenheimer J, Patzig E, Ber, 39, 2528, 3808 (1906).
109 Meisenheimer J, Ann der Chem, 323, 214, 241 (1902).
110 Giua M, Reggiani G, Z Schiss- u Sprengstoffe, 22, 257 (1927)
111 Hantzsch A, Pictan N, Ber, 42, 2119 (1909)
112 Brown E, Campbell N, J Chem Soc. (London), 1937, 1699
113. Горст А Г, Химия и технология нитросоединений, Оборонгиз, 1940, стр 135
114 Kovach A, Thibon H, Mém poudres, 34, 369 (1952)
115. Janowsky E, Ber, 19, 2158 (1886), 24, 971 (1891); Baernstein H D, Ind Eng. Chem, Anal. Ed, 15, 251 (1943); Moss M L, Mele M G, Ind Eng Chem, Anal Ed, 14, 861 (1942)
116. Brunswig H, Z angew Chem, 36, 75 (1923).
117. Kranz C., Koci A, Chem. Obzor, 23, 81 (1948); C. A, 42, № 17, 6244 (1948).
118. Nomura Y, Abe T., J. Ind Expl Soc Japan, 21, № 2, 101 (1960)
119. Schultz G, Canguly K, Ber, 58, 702 (1925).
120. Pawlik M M, Chim et ind, 29, 245 (1933).
121. Muraour H, Bull Soc chim France, 35, 367 (1924).
122 Norris A R, Canad J Chem, 45, № 2, 175 (1967).
123 Caldin E F, Long G, Proc Chem Soc, A228, 263 (1955).
124. Ainscough J B, Caldin E F., J Chem Soc (London), 1956, 2546.
125 Coveng P и др, Helv. Chim. Acta, 50, 848 (1967).
126 Crampton M R, J. Chem Soc (London), Ser B, 1967, 1341
127 Foster R, Fyce C, Emslie P, Foreman M, Tetrahedron, 23, 227 (1967).
128 Buncel E, Russell K., Wood J., Coll. Czech. Chem. Comm, 1968, 252
129 Miller R. E, Wynne-Jones W. F. K., J Chem. Soc. (London), 1959. 2375
130 Buncel E, Zabel A W, J. Am. Chem Soc, 89, 3082 (1967); Simons B E A, Coll Czech Chem. Comm, 1967, 771
131 Schaal R, J Chem Phys, 52, 684 (1955)
132 Shipp K G, Kaplan L. A, J Org Chem., 31, 857 (1966).
133 Збарский В Л, Шутов Г. М, Жилин В Ф, Орлова Е Ю, ЖОХ, 4, 1970 (1968).
134 Servis K L, J Am Chem. Soc, 89, 1508 (1967).
135 Henry R. H, J Org Chem., 27, 2637 (1962)
136 Copisarow M, Z. Schiess- u Sprengstoffw, 11, 355 (1916).
137 Brockman H, Meyer E., Chem Ber., 87, 81 (1954); Ainscough J. B., Caldin E. F., J Chem Soc (London), 1960, 2411
138. Smolenski D, Plucinski J., Zeszyty Nauk, Politechn. Wroclawskij, Chemia, 6, № 31, 15 (1959)
139 Цеханский Р. С, Зобова Н. Н, Ушенина В. Ф, Изв. вузов Химия и хим технол, 6, 985 (1961).
140 Brady O, Hewetson S, Klein L., J. Chem. Soc., 125, 2400 (1924)
141 Davies G P, пат США 1975598, 1932
142 Barbiere J, Mém poudres, 26, 234 (1935).
143 Foster R, Hamik D., J. Chem Soc (London), 1954, 2685.
144 Corkill J., Foster R., Hammik K, J Chem Soc. (London), 1955, 1202
145 Vender V, Gazz chim ital, 45, II, 97 (1915)
146 Thiele J., Escales K, Ber, 34, 2842 (1904).
147. Sauermilch W, Explosivstoffe, 8, 261 (1960).
148 Sachs F., Kempf R, Ber., 35, 224 (1905).

149. Порай-Кошиц А. Е., Чижевская И. И., ЖОХ, 26, 842 (1956).
150 Caldin E., Harbron E., J. Chem Soc., № 9, 3454 (1962)
151 Kremann R., Monatsh., 25, 1215 (1904); 29, 863 (1908); 42, 147, 167, 190 (1921).
152 Wogrinz A., Vari P., Z. ges. Schiess- u. Sprengstoffw., 14, 249, 247 (1919).
153 Фролова А. А., Изв. ИФХА АН СССР, 20, 43 (1950).
154 Urbański T., Roczn. Chem., 14, 239, 925, 941 (1934)
155 Глазаров С. А., Вестник офтальмологии, 69, № 5, 46 (1956); Kubota S., Ind. Soc. Org. Synth. Chem. Japan, 14, 351 (1956), C. A., 51, № 6, 3143 (1957).
156 Legge T. M., Chem. Trade J., 65, 385 (1919)
157. Лаврова Т. А., Гигиена и санитария, 20, 10 (1951).
158 Kratz B., Vom Wasser, 17, 83 (1949).
159. Seifert F., Vom Wasser, 17, 89 (1949).
160. Verola P., Mém. poudres, 15, 40 (1911—1912).
161. Micewicz S., Majkowski K., Przemysł Chem., 12, 197 (1928); Z. ges. Schiess- u. Sprengstoffw., 23, 422 (1928)
162. Encyclopedia of Chemical Technology (ed. Kirk R. E., Othmer D. E.), v. 6, New York, 1951, p. 40
163 Nomura Y., Sato J., Explosion and Explosives, 29, № 5, 330 (1968).
164 Whitnack G. C., Analyt. Chem., 35, № 8, 970 (1963)
165 Niederer K., Z. ges. Schiess- u. Sprengstoffw., 27, 217 (1932).
166. Halhan F. S., Castorina Th. C., Autera J. R., Heff S., J. Am. Chem. Soc., 84, № 5, 756 (1962)
167. Bragy O. L., Williams P. N., J. Chem. Soc. (London), 117, 1140 (1920). Scott J., Robinson R., J. Chem. Soc. (London), 121, 846 (1922)
168. Körner G., Contardi A., Atti. accad. Linc., Roma, [5], 23, II, 464 (1914).
169 Körner G., Contardi A., Atti. accad. Linc., Roma, [5], 24, I, 891 (1915).
170. Eastman A., Ind. Eng. Chem., 11, 1124 (1919).
171. Hollman A. F., Rec. trav. chim., 49, 50 (1930).
172. McKinely C., White R., Trans. Am. Inst. Chem. Eng., 40, 143 (1944).
173. Crooks R., Whitte R., Chem. Eng. Progr., 46, 256 (1950).
174 Brenneke H. A., Kobe K. A., Ind. Eng. Chem., 48, 1258 (1956).
175 Barduhn A. J., Kobe K. A., Ind. Eng. Chem., 48, 1305 (1956).
176. Орлова Е. Ю., Романова С. С. ЖПХ, 31, 1541 (1958).
177. DeBeule P., La Fabrication du trinitrotoluene. Public. du Centre de Rech. sci. et techn. pour l'Industrie des Produits, Explosifs, 1948.
178. Орлова Е. Ю., VIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, т. 2, Изд. АН СССР, 1959, стр. 236
179 Kobe K. A., Lakemeyer J. L., Ind. Eng. Chem., 50, 1691 (1958)
180 Jones W., Russel M., J. Chem. Soc. (London), 1947, 921.
181. Holleman A. F., van D. Arend I. E., Rec. trav. chim., 28, 408 (1909).
182. Ingold C. K., Roddi E. H., Chemistry of Carbon Compounds, v. III, A., Amsterdam, 1954, p. 36.
183 Roberts R. A., и др., J. Am. Chem. Soc., 80, 4285 (1958).
184 Nacl ting E., Forel S., Ber., 18, 2670 (1885).
185 Holleman A. F., Vermeulen M. J., De Moy W. J., Rec. trav. chim., 33, 1 (1914); Ingold C., Lapworth A., Rothstein E., Ward D., J. Chem. Soc. (London), 1931, 1959
186 Pictet A., Khotinsky E., Ber., 40, 1165 (1907), C. r., 114, 211 (1907)
187 Urbanski T. и др., Przemysł Chem., 38, 551 (1959)
188. Brown C., Henbert C., Wilson K., J. Am. Chem. Soc., 75, 6292 (1953).
189. Ozawa T., Yoshida T., Namba K., J. Ind. Expl. Soc. Japan, 27, 162 (1960).
190 Коновалов М. И., Ж., 25, 509 (1893)
191 Топчиев А. В., Нитрование углеводородов и других органических соединений, Изд. АН СССР, 1956.

192 Namba K, Yoshida T, Suzuki Y, J. Ind Expl Soc Japan, 24, 260 (1963)
193 Kobe K A, Skinner C G, Prindle H B, Ind. Eng Chem, 47, 785 (1955)
194 Roberts R M, Bowder H P, Kobe Jr and K. A, J Am Chem Soc, 81, 1165 (1959)
195 Roberts R M, Watkins J. D, Kobe K A, J. Am Chem Soc, 81, 1167 (1959)
196 Kobe K A, Fortman J T, Ind Eng Chem, 53, 269 (1961)
197 Tillett J G, J Chem Soc (London), 1962, 5142
198 Batik B, Chim et ind, 29, 960 (1933)
199 Bennett G H и др, J Chem. Soc (London), 1947, 474
200 Орлова Е Ю, Тезисы докладов научно-технической конференции МХТИ, Изд МХТИ, 1945
201 Samuelson E, Explosivstoffe, 7, 137 (1959).
202 Bennett G, Brand J, Williams G, J Chem Soc (London), 1946, 869, 875
203 Musicki D, Anastasijevic S, Borisavljevic M, Explosifs 18, 101 (1967)
204 Chedin J, C r, 200, 1397 (1935), 202, 1003 (1936), 203, 1510 (1936)
Ogata H, Tezuka H, J. Chem Soc Japan, Ind Chem Soc, 72, № 11, 2501 (1969); Tamura M
205 Yoshida T, Namba K, J Ind Expl Soc Japan, 30, № 1, 32 (1969).
206 Albright L F, Chem Eng, 73, 161 (1966)
207 Yamasene K, Yoshida T, J Ind Expl Soc. Japan, 20, 28 (1959).
208 Raczynski S, Przem Chem, 42, 470 (1963)
209 Crater W, Ind Eng Chem, 40, 1627 (1948)
210 Raifsnider Ph. J, Chim et ind, 54, 1054 (1945)
211 Pascal P, Explosifs, poudres, gaz de combat, Paris, 1925
212 Беленький М С, Справочник по производству взрывчатых веществ, Госхимиздат, 1931
213 Ворожцов Н Н, ЖПХ, 6, 20 (1947)
214 Meissner J, герм пат 710826 1941, 732742, 1943
215 Пат США 2380246, 1945 С А 39, 4630 (1955)
216 Англ пат 772895, 1957, 803370, 1957, С А, 51, 11720 (1957).
217 Somer T G, J Appl Chem, 13, 334 (1963)
218 Bogosavljevic M, Automatika, 7, 230 (1966)
219 Meissner F, Wannschaff G, Othmer G, Ind Eng Chem, 46, 718 (1954)
220 Norell K T, пат США 2594675, 1952
221 Chematur A B, Norsk Sprengstoffindustrie, англ пат 772895, 1957; 803370, 1958, швецк пат 159862, 1953
222 Bofors A B, TNT Manufacture by the Continuou sors-Norell Method 1956 (Specification)
223 Бельг пат 528983 1957, С А 52, 5825 (1958)
224 Adams R K, пат США 2947791, 1960
225 Humphrey S B, Smoak D R, пат США 3092671, 1963
226 Kouba D L, Paul J T, Stow F S, пат США 2951746, 2951877, 1960, 3053908, 1962
227 Markert E, пат ГДР 24739, 1963
228 Franz A O, Keplinger O C, канад пат 498297, 1953
229 Samuelsen E, пат США 3034867, 1962
230 Samuelsen E, пат США 3087973, 1963
231 Samuelsen E, пат США 3087971, 1963
232 Samuelsen E, норвежск пат 93255, 1959.
233 Samuelsen E, пат США 3024000, 1965
234 Prime H C, Chem Eng, 71, 126 (1964)
235 Samuelsen E, Tech Ukebl., III, 37, 897 (1964)
236 Samuelsen E, пат ФРГ 976759, 1964
237 Samuelsen E, бельг пат 611743, 1962.

238 Голланд пат 95062, 1960
239. Napoly C, Mém poudres, 45, 223 (1963).
240 Пат ЧССР 118245 1967.
241 Пат ФРГ 1062234, 1962
242 Пат США 3000972, 1961
243 Gina M, Cazz chim ital, 45, 345 (1915)
244 Бельг пат 528982, 1954, С, 129, № 6, 470 (1958); С. А, 52, 5825 (1958).
245 Пат ГДР 25287, 1963
246 Англ пат. 758590, 1956, С. А, 51, 7014 (1957).
247 Desseigne G, Mém poudres, 39, 25 (1957).
248 Hanna James C, Cornell Eng, 4, 33 (1968).
249 Norell K T, шведск пат 152620, 1955, пат США 2874196, 1959
250 Англ пат 755695, 1956; С А, 51, 6158 (1957).
251. Symposium on Chemical Problems connected with the Stability of Explosives, Stockholm, 1967.
252 Kratz B, Vom Wasser, 17, 83 (1949).
253 Plusinski J, Smolenski D., Chem Stosow, 4, 479 (1960)
254 Gornall F, Robinson R, J Chem. Soc (London), 1926, 1981
255 Osborn G H, Chem Technik, 11, 144 (1959)
256 Erikson D, J Bacteriol, 41, 271 (1941), Moore F W, J Gen Microbiol, 3, 143 (1949), Роговская Т И, Микробиология, 20, 265 (1951).
257 Green R V, Moses D V, Sewage a Ind Wastes, 24, 288 (1952), 26, 1484 (1954)
258 Dymumpecky B, Rev chim, 18, 416 (1967)
259 Yaffeand T, O'Sullivan Y, Sewage a Ind Wastes. 24, 149 (1952)
260 Андреев К. К, Термическое разложение и горение взрывчатых веществ, Изд. «Наука», 1966

ДИНИТРОБЕНЗОЛ И ДРУГИЕ НИТРОПРОИЗВОДНЫЕ БЕНЗОЛА

В промышленности прямым нитрованием бензола получают лишь динитробензол — слабое взрывчатое вещество, имеющее ограниченное применение (к тому же он обладает значительной токсичностью). Тринитробензол — взрывчатое вещество, по силе превосходящее тротил, — вследствие трудности введения третьей нитрогруппы в динитробензол, в заводском масштабе получают в небольшом количестве из тротила (окислением группы CH_3 и последующим декарбоксилированием). Гексанитробензол — одно из наиболее мощных взрывчатых веществ — получают многоступенчатым синтезом из тринитробензола, т. е. в начальной стадии также из тротила.

Таким образом, использование бензола для производства взрывчатых веществ ограниченно, несмотря на богатую сырьевую базу (его содержание в продуктах переработки каменного угля значительно превосходит содержание толуола *, широко используемого для получения тротила).

О масштабах применения бензола для производства взрывчатых веществ можно судить по следующим данным. В первую мировую войну производство динитробензола в Германии составляло 27% от

* В настоящее время, благодаря применению каталитического риформинга при переработке нефти, выход толуола превышает выход бензола.

общего количества нитросоединений, во вторую мировую войну оно сократилось до 5,5%

В 1944 г. в Германии было произведено из бензола (т):

Динитробензола	15 000
Пикриновой кислоты	3 000
Гексила	7 000

На производство этих взрывчатых веществ израсходовали 16 000 т бензола Основная же масса его (ежегодно 43 200 т) была использована для получения синтетического толуола. Синтетический толуол, полученный из бензола и метанола, очень дорог, что сказывается в резком увеличении стоимости тротила.

Химия процессов получения, свойства и области применения нитропроизводных бензола

Бензол представляет собой бесцветную, сильно преломляющую свет жидкость с характерным запахом. Температура кипения его 80,1 °С, температура кристаллизации 5,52 °С, плотность $\rho_4^{20} = 0{,}8790$, $n_D^{20} = 1{,}50165$, $c_v = 781{,}4$ кал/(г·°С), $c_p = 782{,}3$ кал/(г·°С).

Технический бензол всегда содержит посторонние примеси Основные примеси каменноугольного бензола — сернистые соединения: тиофен (т. кип 84 °С) до 0,5% и следы сероуглерода (т. кип. 47 °С).

Тиофен отличается от бензола способностью энергично окисляться азотной кислотой, и потому при нитровании бензола дополнительно расходуется азотная кислота на окисление тиофена

В нефтяном бензоле тиофен и сероуглерод не содержатся.

Каменноугольный бензол, предназначенный для нитрования, должен иметь следующие показатели: плотность $\rho_4^{20} = 0{,}876 - 0{,}880$, температура кипения в пределах 79,5—80,6 °С, 95% должно перегоняться в пределах 0,8 °С, температура кристаллизации не ниже 5,0 °С. Степень очистки определяется по поглощению брома (бромное число не выше 0,42 на 100 мл бензола) и по окраске от серной кислоты (не выше 0,3 эталона). Испытание бензола на содержание указанных примесей аналогично испытанию толуола (стр. 154).

Бензол труднорастворим в воде: 100 мл воды растворяют 0,082 мл его при 20° С Бензол смешивается со спиртом, эфиром, ацетоном, сернистым углеродом, лигроином во всех соотношениях. Он растворяет жиры, масла, каучук, нитроклетчатку и т. д., горит сильно коптящим пламенем Бензол ядовит, и при работе с ним необходимо строго соблюдать правила техники безопасности.

Перевозят бензол в железных цистернах Так как он имеет высокую температуру затвердевания, то в зимнее время замерзший бензол приходится оттаивать. Для этого обычно применяют тепляки, в которых поддерживается температура 40—30 °С и где цистерна оттаивает в течение 24—30 ч Существуют и другие способы оттаивания замерзшего бензола.

Мононитробензол. Образуется при нитровании бензола азотной кислотой или серно-азотной смесью по уравнению:

$$C_6H_6 + HNO_3 \longrightarrow C_6H_5NO_2 + H_2O$$

Впервые был получен Митчерлихом [1] в 1834 г.

Мононитробензол представляет собой жидкость желтого цвета с запахом горького миндаля. Кипит при 210,9 °С, затвердевает при 5 °С, плотность $\rho_4^{15} = 1{,}204$. Теплоты образования и теплота нитрования нитропроизводных бензола приведены на рис. 65 [2].

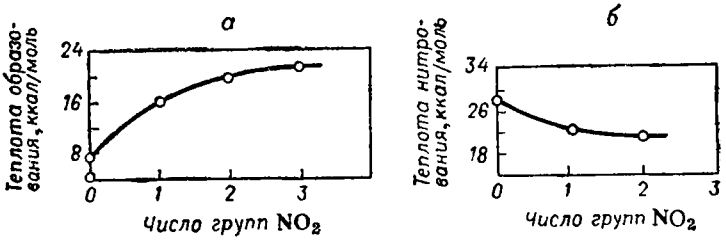


Рис. 65. Теплота образования нитробензола (*а*) и теплота нитрования (*б*) бензола [2].

Мононитробензол хорошо перегоняется с парами воды. Растворимость его в серной кислоте и серно-азотной кислотной смеси при 43 °С приведена ниже [3]:

Концентрация H_2SO_4, %	50	60	70
Растворимость, %	0,02	0,03	0,04
Концентрация H_2SO_4, содержащей 0,2% HNO_3, %	40—50	60	—
Растворимость, %	~0,015	~0,02	—

Мононитробензол очень слабо растворяется в воде (при 20 °С растворяется 0,085%, при 70 °С 0,095%), хорошо — в эфире, спирте, бензоле и крепкой азотной кислоте; способен сам растворять многие органические вещества, в том числе нитроклетчатку, образуя с ней желатинообразную массу.

По химическим свойствам мононитробензол — типичное нитросоединение, при восстановлении дает анилин. В серной кислоте растворяется, но при наличии нерастворившегося нитробензола последний экстрагирует безводную серную кислоту из кислотного слоя и дает соединение состава $C_6H_5NO_2 \cdot H_2SO_4$ [4].

Установлено сходство в поведении нитробензола в олеуме и при фотовозбуждении в 98%-ной серной кислоте [5]. Однако на основании имеющихся данных нельзя заключить, что в обоих случаях происходит превращение протонированной формы.

При высоких температуре и давлении растворенный в серной кислоте нитробензол превращается в гидрохинон [6]. Нитробензол, подобно нитрозобензолу, способен димеризоваться в системе четыреххлористый углерод — *п*-фторнитробензол [7].

В жидком состоянии мононитробензол не обладает взрывчатыми свойствами, в парообразном же состоянии в сильно нагретом сосуде под давлением способен разлагаться с большой силой [8]

Мононитробензол широко применяется в анилинокрасочной промышленности для производства анилина, бензидина и других полупродуктов для красителей и медикаментов. Небольшое количество его идет для приготовления хлоратных взрывчатых веществ, где он играет роль горючего и флегматизатора

Динитробензол. Нитрованием мононитробензола серно-азотной кислотной смесью получают технический динитробензол:

$$C_6H_5(NO_2) + HNO_3 \longrightarrow C_6H_4(NO_2)_2 + H_2O$$

Впервые динитробензол был получен в 1841 г. [9] нитрованием бензола концентрированной азотной кислотой.

Скорость нитрования мононитробензола серно-азотной кислотной смесью в гомогенных условиях возрастает до концентрации серной кислоты 89,1%, а затем падает [10] В гетерогенных условиях реакция нитрования идет только в минеральной фазе [11]

Мононитробензол может быть пронитрован до *м*-динитробензола азотной кислотой в присутствии фтористого бора с выходом до 90% [12] Нитрование мононитробензола азотнокислым натрием с избытком концентрированной серной кислоты дает такой же хороший выход динитробензола, как и при применении дымящей азотной кислоты Динитробензол может быть получен нитрованием бензола и в одну стадию [13]

Технический динитробензол, полученный при нитровании серно-азотной кислотной смесью с Ф = 86 при 75—80 °С, состоит из трех изомеров (%) [14, 15]:

м-Динитробензол	90—91
о-Динитробензол	8—9
п-Динитробензол	1—2

Температура затвердевания технического динитробензола 81 °С

Изомеры о- и *п*-динитробензол являются нежелательными примесями к *м*-динитробензолу. Выход *м*-динитробензола зависит от температуры нитрования (табл. 15).

Таблица 15

Влияние температуры нитрования на изомерный состав динитробензола [15, 16]

Температура нитрования, °С	Температура затвердевания, °С	Выход ДНБ, %		
		м-	*о*-	*п*
От —17 до —10	86,9	95,1	2,5	2,4
От —5 до +5	86,8	94,7	3,5	1,8
25—29	85,0	92,6	5,0	2,4
65—69	83,0	89,3	7,7	3,0
90—100	80,0	87,0	7,8	1,2
124—129	79,9	85,7	13,9	0,4

Ниже приведены некоторые физико-химические показатели изомеров динитробензола:

	м ДНБ	*о* ДНБ	*п* ДНБ
Температура плавления, °С	89,7	116,5	172,1
Температура кипения, °С	303	319	299
Плотность, г/см³			
при 20 °С	1,5770	1,5900	1,6250
90 °С	1,3644	—	—
120 °С	1,3349	1,3119	—
140 °С	1,3149	1,2915	—
160 °С	1,2957	1,1737	—
Вязкость при 90 °С, г/(см·с) . . .	0,02528	—	—

В табл. 16 приведена растворимость изомеров Мета-изомер, основной продукт нитрования, обладает лучшей растворимостью, чем остальные два изомера.

Таблица 16

Растворимость изомеров динитробензола в различных растворителях

Растворитель	Температура, °С	Растворимость, г/100 г растворителя		
		м-	*о*	*п*-
Метанол	20,5	6,75	3,3	0,69
Этанол	20,5	3,5	1,9	0,40
Пропанол	20,0	2,4	1,09	0,30
Сероуглерод	17,6	1,35	0,24	0,14
Хлороформ	17,6	32,4	27,1	1,82
Бензол	18,2	39,45	5,68	2,56
Этилацетат	18,2	36,27	12,96	3,56
Толуол	16,5	30,66	3,63	2,36
Четыреххлористый углерод	16,5	1,18	0,14	0,12
Вода	20,0	0,02	0,01	0,01
	100,0	0,32	0,30	0,30

В работе [17] приведены данные о влиянии хлоридов натрия, калия, тетраэтиламмония, а также *п*-толуолсульфоната натрия на растворимость *о*-, *м*- и *п*-динитробензола в воде.

Растворимость *м*-динитробензола в 100 ч. серной кислоты различной концентрации приведена в табл. 17 [18]

Сравнительно невысокая растворимость *м*-динитробензола в серной кислоте облегчает в производстве отделение его от отработанной кислоты.

Динитробензол образует эвтектические системы с высоконитрованными ароматическими соединениями и эфирами азотной кислоты (табл. 18).

Ниже приведен состав некоторых тройных эвтектических систем:

1) 9% тринитро-*м*-ксилола, 9% тетрила, 82% *м*-динитробензола (т. пл. 80,6 °С),

Таблица 17

Растворимость *м*-динитробензола (%) в серной кислоте различной концентрации

Температура, °С	Концентрация серной кислоты, %		
	70	80	90
0	0,60	1,4	7,15
10	0,65	1,4	7,2
25	0,75	1,7	7,9
40	0,90	1,8	9,0
50	1,00	2,2	10,1
60	1,15	2,7	11,25
70	1,40	3,5	13,40
80	1,85	4,0	16,0
90	2,05	4,8	18,6
100	3,00	6,5	22,3

Таблица 18

Эвтектические системы с *м*-динитробензолом

Второй компонент	Количество динитробензола, вес. %	Температура плавления, °С	Литература
Гексоген	92	85,5	[19]
Нитроглицерин	17,1	5,0	[20]
	17,5	5,0	[21]
Тэн	47,5	65,5	[22]
Пикриновая кислота	66	63	[23]
Тетрил	54	65,5	[24]
1,3,5-Тринитробензол	53	61,9	[25]
Тринитро-*м*-крезол	44,8	54,4	[26]
2,4,6-Тринитротолуол	45,5	51	[27]
2,4,6-Тринитро-*м*-ксилол	82,2	76,4	[24]

2) 18,5% 1,8-динитронафталина, 7% тетрила, 74,5% *м*-динитробензола (т. пл. 74,5 °С);

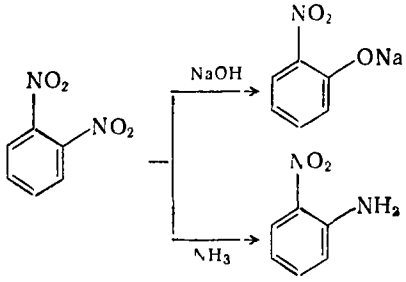
3) 8,5% тринитро-*м*-ксилола, 16% тэна, 75% *м*-динитробензола (т. пл. 79,5 °С);

4) 16,5% 1,8-динитронафталина, 12,5% тэна, 71% *м*-динитробензола (т. пл 69 °С);

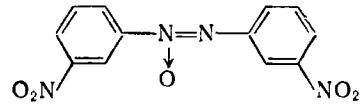
5) 5% тринитро-*м*-ксилола, 43% пикриновой кислоты, 52% *м*-динитробензола (т пл. 57,6 °С)

По химическим свойствам динитробензол аналогичен другим нитросоединениям ароматического ряда. Изомеры орто- и параболее реакционноспособны, чем мета-динитротолуол. При действии на *о*- и *п*-динитробензол щелочи и аммиака образуются соот-

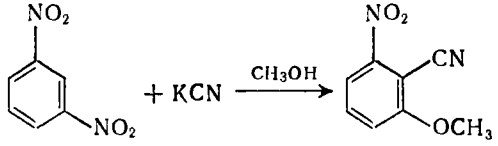
ветственно нитрофенолы и нитроанилины:



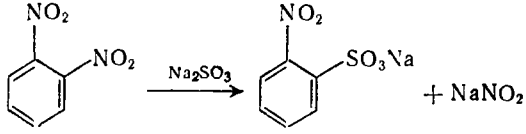
Реакция идет при комнатной температуре. *м*-Динитробензол взаимодействует со щелочью только при кипячении. При этом одна нитрогруппа восстанавливается и образуется 3,3′-динитразоксибензол [28]:



В спиртовом растворе щелочи *м*-динитробензол образует продукт присоединения состава $C_6H_4(NO_2)_2 \cdot C_2H_5ONa$ [29], с цианистым калием в растворе метанола или этанола образует метоксинитробензонитрил [30]



Сульфит натрия замещает нитрогруппу на сульфогруппу в *о*- и *п*-динитробензоле по уравнению:



С *м*-динитробензолом сульфит натрия взаимодействует лишь при повышенной температуре.

Мета- и пара-изомеры динитробензола образуют продукты присоединения с ароматическими аминами и углеводородами с конденсированными ядрами (табл. 19) [24, 26, 27, 29, 31—35] о-Динитробензол с указанными соединениями продуктов присоединения не дает. *м*-Динитробензол образует продукт присоединения с нитробензолом в мольном соотношении 1 : 2, имеющий температуру плавления 25 °С [36]

м-Динитробензол применяют для идентификации различных кетостероидов. С жидким аммиаком он дает пурпурный раствор [37]

Таблица 19

Продукты присоединения изомеров динитробензола

Второй компонент	*м* Динитробензол		*п* Динитробензол	
	мольное соотношение компонентов	температура плавления, °С	мольное соотношение компонентов	температура плавления, °С
Аценафтен	1:1	72 3	—	—
Фенантрен	—	—	1:3	81,5
Нафталин	1:1	50,5	1:1	Около 117
Ачилин	1:1	41,5	—	—
Фенилендиамин				
о-	3:2 (нестабилен)	58,3	—	—
м-	1:2 (нестабилен)	36,2	1:2	
п-	—	—	1:1	114
α-Нафтиламин	—	—	1:1	81
β-Нафтиламин	1:1	63,8	1:1	91

Динитробензол — ядовитое вещество, опасность поражения им усугубляется его легучестью (особенно с парами воды) и способностью впитываться в организм через кожу. Известны многие случаи отравления при работе с ним.

Динитробензол является взрывчатым веществом, весьма стойким к повышенной температуре и малочувствительным к механическим воздействиям (чувствительность к удару меньше, чем у тротила) По взрывчатым свойствам он слабее тротила примерно на 13% [38]

Теплота взрыва динитробензола 820 ккал/кг, объем газообразных продуктов взрыва 670 л/кг, скорость детонации 6100 м/с, фугасность 255 мл, бризантный эффект по Касту 3,4 мм, по Гессу 10 мм [39]

Динитробензол плохо восприимчив к детонации: литой требует очень мощного детонатора; непрессованный детонирует от капсюля с 1,5 *г* гремучей ртути; прессованный под давлением 290 кгс/см² с плотностью 1,29 детонирует от капсюля с 3 г гремучей ртути, а прессованный под давлением 850 кгс/см² до плотности 1,44 не детонирует от капсюля с 3 г гремучей ртути.

Динитробензол с мощным детонатором может применяться для снаряжения снарядов как самостоятельное взрывчатое вещество в прессованном и литом состоянии, при этом плотность отливки колеблется в пределах 1,48—1,5. Чаще всего динитробензол применяется в виде смесей с аммиачной селитрой, а также в виде сплавов с другими взрывчатыми веществами.

Большим преимуществом динитробензола перед другими индивидуальными взрывчатыми веществами является то, что он значи-

тельно лучше обеспечен сырьем — бензолом Поэтому в военное время производство динитробензола значительно расширяется.

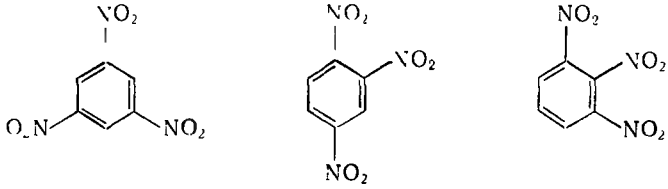
Препятствием в производстве и особенно применении динитробензола является его ядовитость Вследствие этого производство динитробензола в мирное время обычно сводится лишь к удовлетворению потребности в нем анилинокрасочной промышленности для приготовления *м*-нитроанилина и *м*-фенилендиамина, являющихся полупродуктами для сернистых красителей В военное время производство динитробензола резко возрастает, и его часто получают в цехах производства тротила (когда отсутствует толуол), так как исходные и промежуточные продукты, применяемые при производстве тротила и динитробензола, достаточно близки по свойствам

Во время первой мировой войны пикриновую кислоту применяли в сплаве с динитробензолом и небольшим количеством вазелина в качестве флегматизатора (87% пикриновой кислоты, 10% динитробензола и 3% вазелина) В Англии этим сплавом снаряжали бронебойные снаряды и снаряды больших калибров. В Германии использовали смесь перхлората калия с динитробензолом состава: 56% $KClO_4$, 32% ДНБ, 12% ДНН. Такая смесь при нагревании разжижается, и поэтому ею легко заливать боеприпасы.

Сплавы динитробензола с тротилом применения не нашли, так как они плавятся при низкой температуре

Во время второй мировой войны динитробензол употреблялся в смеси с аммиачной селитрой и другими взрывчатыми веществами для снаряжения главным образом авиабомб. В Германии авиабомбы снаряжали заливкой динитробензолом с добавлением тэна, гексогена, кальциевой и аммиачной селитры.

Тринитробензол. Известны три изомера тринитробензола: 1,3,5-(симметричный изомер), 1,2,4- и 1,2,3-тринитробензол:



Их температуры плавления 122, 62 и 127,5 °С соответственно. Все изомеры — кристаллические вещества

Изомер 1,3,5-тринитробензол впервые получен Геппом [40] в 1870 г. действием высококонцентрированной серно-азотной кислотной смеси на динитробензол при высокой температуре:

$$C_6H_4(NO_2)_2 + HNO_3 \longrightarrow C_6H_3(NO_2)_3 + H_2O$$

1,3,5-Тринитробензол кристаллизуется из спирта в виде белых пластинок ромбической формы и имеет две изоморфные модификации, которые плавятся при 122,5 и 106,3 °С [41, 42]. Температура

затвердевания его 123,25 °С, плотность 1,69; практически достижимая плотность при прессовании 1,65.

В работе [43] дан инфракрасный спектр 1,3,5-тринитробензола и его трижды дейтерированного производного.

Тринитробензол образует эвтектические системы с ароматическими полинитросоединениями и эфирами азотной кислоты; характеристика некоторых из них приведена ниже [44]:

Второй компонент	*м*-ДНБ	Нитроглицерин	ТЭН
Содержание тринитробензола, %	47	17,5	70
Температура плавления, °С	61,9	5,0	101,1

Растворимость тринитробензола в воде при 15 °С 0,03%, при 100 °С 0,50%.

Ниже приведена растворимость 1,3,5-тринитробензола в различных растворителях (г на 100 г растворителя) [45]

	17 °С	50 °С
Пиридин	112,60	194,23
Ацетон	59,11	160,67
Этилацетат	29,83	52,40
Толуол	11,86	46,31
Бензол	6,18	25,70
Хлороформ	6,24	18,42
Метанол	3,76	7,62
Этанол	2,09	4,57
Эфир	1,70	2,72 (32 °С)
Сероуглерод	0,24	0,44 (33 °С)

Лучшим растворителем для 1,3,5-тринитробензола являются пиридин и ацетон. Растворимость 1,3,5-тринитробензола в серной кислоте практически равна растворимости *м*-динитробензола (см. табл. 17) Ниже показана растворимость 1,3,5-тринитробензола в серной кислоте:

Температура, °С	25	40	50	60	70	80	90	100
Растворимость (%) в H_2SO_4								
70%-ной	0,5	0,75	0,9	1,15	1,2	1,5	2,0	2,5
80%-ной	1,05	1,75	1,9	2,3	2,95	3,75	4,15	5,90
90%-ной	7,8	8,6	11,3	11,65	12,05	14,75	17,75	21,30
100%-ной	21,5	24,0	26,5	28,0	32,0	34,3	37,0	42,4

В табл. 20 приведена температура плавления сплавов 1,3,5-тринитробензола с *м*-динитробензолом, которая, как видно из приведенных данных, вначале снижается, а затем растет Это указывает на существование эвтектической смеси 1,3 5-тринитробензола с *м*-динитробензолом Действительно, 1,3,5-тринитробензол дает с *м*-динитробензолом эвтектическую смесь, плавящуюся при 61,9 °С [13] Некоторые исследователи [45, 46] принимали этот состав за нестойкую модификацию 1,3,5-тринитробензола Урбанский [3] убедительно показал отсутствие этой модификации

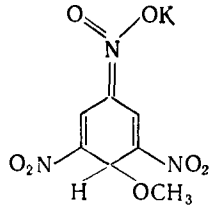
1,3,5-Тринитробензол, подобно другим полинитросоединениям, обладает высокой устойчивостью к кислотам и легко реагирует со щелочами. Со спиртовыми растворами щелочей, подобно тротилу, дает металлические производные красного цвета [29, 30, 40, 47, 48]

Таблица 20

Температуры плавления сплавов 1,3,5-тринитробензола с *м*-динитробензолом

Состав сплава, %		Температура плавления, °С	Состав сплава, %		Температура плавления, °С
1,3,5-тринитробензол	*м*-динитробензол		1,3,5-тринитробензол	*м*-динитробензол	
100	0	120,3	50	50	61,9
90	10	109,8	40	60	65,5
80	20	98,3	30	70	72,3
70	30	86,2	20	80	78,2
60	40	74,2	10	90	84,5
55	45	65,5	0	100	89,9

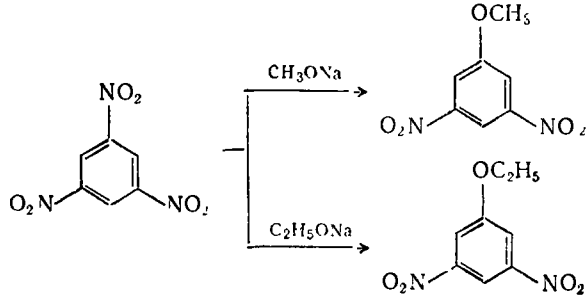
с низкой температурой вспышки и высокой чувствительностью к механическим воздействиям. Предполагается, что это соединение имеет структуру [49]:



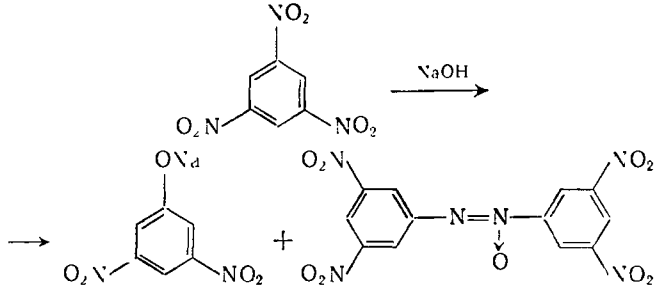
Это подтверждается и последующими работами (например, [50]), которые показали возможность присоединения двух и трех молекул метилата или этилата щелочных металлов.

Восстановлением оловом в соляной кислоте тринитробензол превращается в триаминобензол, а боргидридом натрия или соединениями Гриньяра — в 3,5,7-тринитро-1-азаадамантан [51]. С более слабыми восстановителями образуются производные гидроксиламина или моно- и диаминонитробензолы.

Некоторые окислители, например $K_3Fe(CN)_6$, переводят 1,3,5-тринитробензол в пикриновую кислоту. При нагревании с метилатом или этилатом натрия одна нитрогруппа замещается на метоксидную [30] или этоксидную [52] группу:



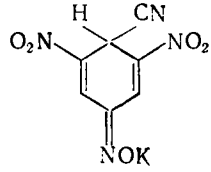
Разбавленный водный раствор едкого натра при кипячении переводит 1,3,5-тринитробензол в динитрофенолят натрия, одновременно образуется также тетранитроазоксибензол [30]



Действие газообразного аммиака при низкой температуре на 1,3,5-тринитробензол приводит к образованию продукта присоединения $C_6H_3(NO_2)_3 \cdot 2NH_3$, наличие влаги, а также понижение температуры значительно повышают скорость взаимодействия. Подобно тротилу 1,3,5-тринитробензол с рядом аминов и других соединений дает комплексы [53, 54]

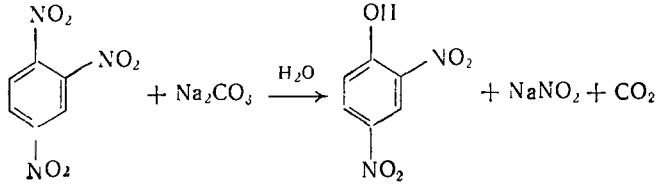
Исследования с помощью ЯМР, ультрафиолетовой спектроскопии и измерении электропроводности показали, что комплексообразование происходит только с аммиаком, первичными и вторичными аминами, третичные амины не взаимодействуют с тринитробензолом [55]

С флороглюцином в щелочном растворе 1,3,5-тринитробензол образует полициклические соединения [56], с цианистым калием — продукт присоединения кроваво-красного цвета, имеющий согласно Майзенгеймеру [49] хиноидную структуру:

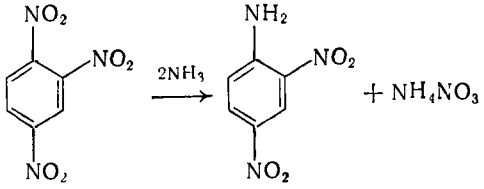


Взаимодействие 1,3,5-тринитробензола с метилмагнийбромидом приводит к образованию 1,3,5-тринитро-2,4,6-триметилциклогексана [57].

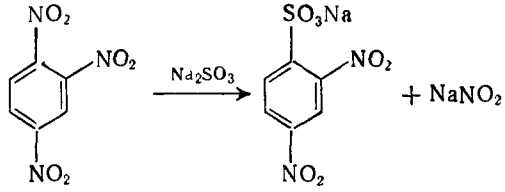
Несимметричные тринитробензолы более реакционноспособны. Так, замена нитрогруппы на гидроксил у них происходит даже при действии слабых растворов соды:



При нагревании несимметричных тринитробензолов с водным раствором аммиака нитрогруппа замещается на аминогруппу:



При действии водного раствора сульфита натрия на несимметричные изомеры получаются натриевые соли динитробензолсульфокислоты:



Симметричный 1,3,5-тринитробензол образует с Na_2SO_3 растворимое в щелочном или нейтральном растворе соединение $C_6H_3(NO_2)_3 \cdot Na_2SO_3$. В кислом растворе это соединение распадается по уравнению:

$$C_6H_3(NO_2)_3 \cdot Na_2SO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow C_6H_3(NO_2)_3 + H_2O + Na_2SO_4 + SO_2$$

На этом свойстве основан способ выделения тринитробензола из его сплава с динитробензолом.

В работе [58] изучено взаимодействие тринитробензола с различными анионами в различных средах.

1,3,5-Тринитробензол легко образует окрашенные молекулярные соединения с углеводородами с конденсированными кольцами, а также ароматическими аминами и фенолами (табл. 21) [24, 26, 31, 59—61].

1,3,5-Тринитробензол образует продукты присоединения с нитробензолом в мольном отношении 1 : 1 с температурой плавления 66,3 °С [25] и с *N*-окисью пиридина [62]. Продукты присоединения легко распадаются при растворении в соответствующих растворителях, а также при действии кислот.

Стойкость тринитробензола значительно превосходит стойкость тротила, чувствительность к удару выше: он взрывается при падении 2 кгс груза с высоты 46 см, а тротил — с высоты 100 см [38]. Другие взрывчатые свойства тринитробензола приведены ниже [63]:

Объем газообразных продуктов взрыва, л/кг . .	711
Теплота взрыва, ккал/кг	1104
Скорость детонации, м/с	7300
Бризантность по Касту, мм	4,7
Фугасность, мл	325

Таблица 21

Молекулярные соединения с 1,3,5-тринитробензолом

Второй компонент	Мольное соотношение тринитробензола и второго компонента	Температура плавления, °С
Нафталин	1 : 1	151
Антрацен	1 : 1	165
Аценафтен	1 : 1	161
Фенантрен	1 : 1	125
Флуорен	3 : 2	105
Анилин	1 : 1	125
β-Нафтиламин	1 : 1	161
о-Фенилендиамин	1 : 1	163
м-Фенилендиамин	1 : 1	168
п-Фенилендиамин	1 : 1	145,5
Дифениламин	2 : 1	100,3
м-Нитроанилин	1 : 1	97,5
Карбазол	1 : 1	203
Гидрохинон	1 : 1	131
Резорцин	2 : 1	103
Трифенилкарбинол	3 : 2	134,5

В случае благоприятного разрешения проблемы получения тринитробензол смог бы найти такое же широкое применение, как и тротил. Незначительное количество тринитробензола было применено в первую мировую войну для снаряжения морских бронебойных снарядов (в опытном порядке).

Ниже приведены теплоты сгорания и образования нитропроизводных бензола:

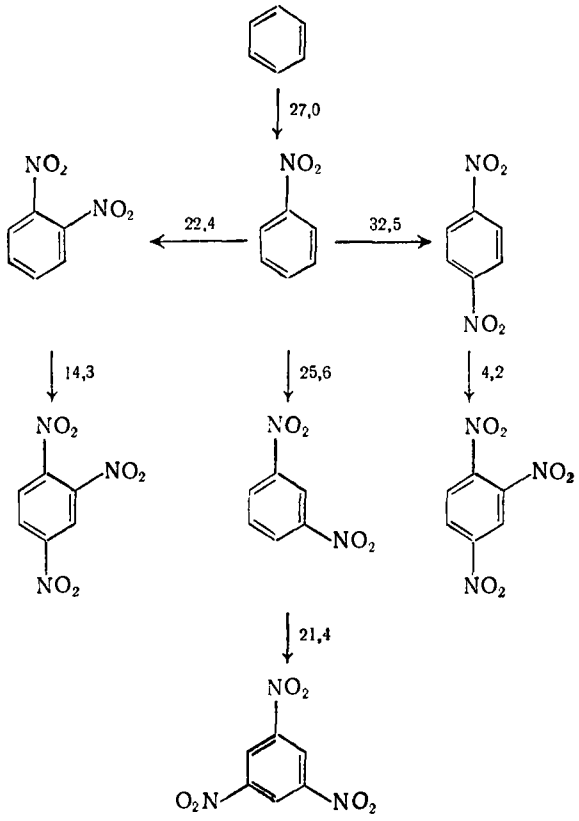
	Теплота сгорания, ккал/моль	Теплота образования (для аморфного углерода), ккал/моль
Нитробензол	739,9 [2]	13,1 [2]
		3,9 [2]
		6,0 [44]
о-Динитробензол	702,6 [2]	16,0 [2]
м-Динитробензол	699,4 [2]	19,2 [2]
		24,2 [39]
		8,6 [2]
п-Динитробензол	692,5 [2]	26,1 [2]
1,3,5-Тринитробензол	655,6 [2]	21,1 [2]
	666,1 [64]	25,8 [39]
		25,0 [64]
1,2,4-Тринитробензол	675,9 [2]	10,8 [2]

Исходя из этих величин, Гернер и Абернети [2] рассчитали теплоту нитрования ряда соединений (в ккал/моль):

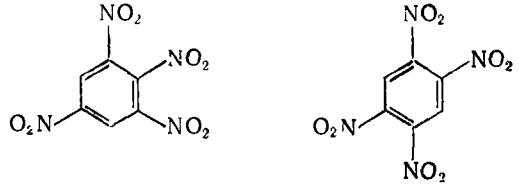
Бензол — нитробензол	27,0
Нитробензол — *о*-динитробензол	22,4
Нитробензол — *м*-динитробензол	25,6
Нитробензол — *п*-динитробензол	32,5
м-Динитробензол — 1,3,5-тринитробензол	21,4
о-Динитробензол — 1,2,4-тринитробензол	14,3
п-Динитробензол — 1,2,4-тринитробензол	4,2

Теплота кристаллизации нитробензола 2,78, а *м*-динитробензола 4,87 ккал/моль.

Урбанский [3] составил следующую термохимическую схему нитрования бензола до тринитробензола (на стрелках указаны теплоты реакций в ккал/моль):



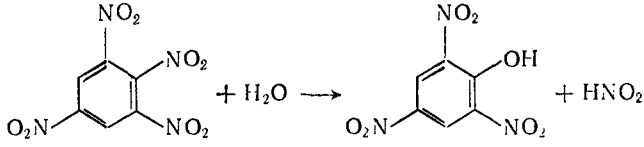
Тетранитробензол [65]. Известны два изомера тетранитробензола — 1,2,3,5- и 1,2,4,5-:



Температуры плавления их 129—130 и 188 °С соответственно.

1,2,3,5-Тетранитробензол впервые получен Борше [66] в 1923 г.*. Он представляет собой кристаллическое вещество светло-желтого цвета с температурой плавления 129—130 °С (плавится без разложения). Жидкие вещества, содержащие в своей молекуле кислород (спирт, ацетон, эфир и др.), разлагают его. В углеводородах и их галогенпроизводных 1,2,3,5-тетранитробензол достаточно хорошо растворяется (особенно при нагревании) и может быть из них перекристаллизован.

В воде 1,2,3,5-тетранитробензол практически не растворяется, но если поместить его в сосуд с водой, последняя уже через полчаса приобретает желтый цвет. Окрашивание объясняется взаимодействием 1,2,3,5-тетранитробензола с водой, приводящим к образованию пикриновой кислоты:



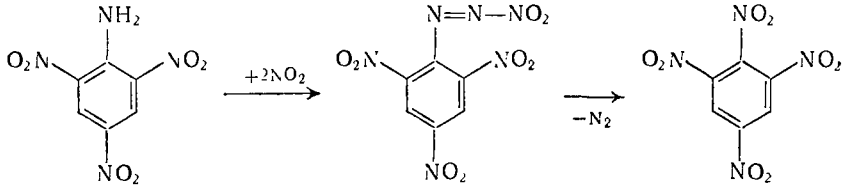
Скорость разложения увеличивается при повышении температуры, кипящая вода в течение нескольких минут полностью превращает 1,2,3,5-тетранитробензол в пикриновую кислоту. Однако хранение продукта на воздухе, вследствие его ничтожной гигроскопичности, практически не приводит к разложению.

Водный раствор щелочи разлагает 1,2,3,5-тетранитробензол на пикраты и нитриты. При действии метилата натрия в абсолютном метиловом спирте уже на холоду образуется тринитроанизол. При действии водного раствора аммиака 1,2,3,5-тетранитробензол количественно превращается в пикрамид.

Тетранитробензол является мощным взрывчатым веществом [69], его разрушающая сила на 60% выше, чем у тротила (расширение в бомбе Трауцля 447 мл), однако он обладает значительно большей чувствительностью к механическим воздействиям.

Как взрывчатое вещество 1,2,3,5-тетранитробензол практического применения не находит.

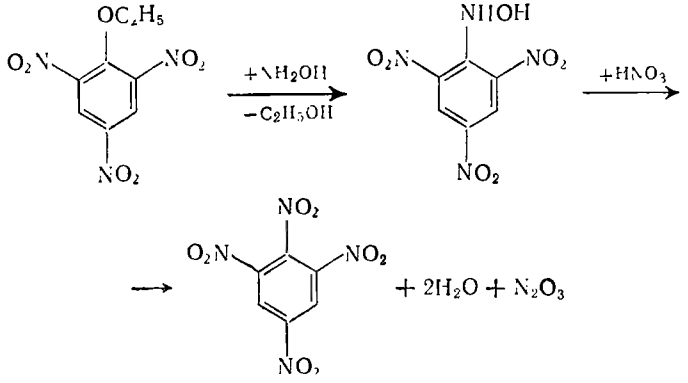
В лаборатории 1,2,3,5-тетранитробензол может быть получен, по Голлеману [70], пропусканием двуокиси азота через суспендированный в 65%-ной азотной кислоте пикрамид:



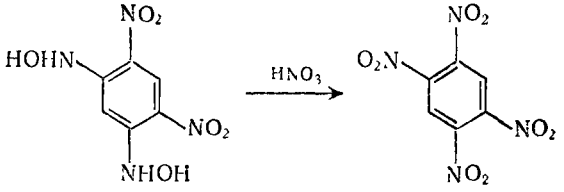
* Впервые об 1,2,3,5-тетранитробензоле написано в 1901 г. [67] как о веществе, полученном из тринитрохлорбензола через динитрозобензол, однако в работе [68] этот синтез воспроизвести не удалось.

Очистка полученного по этому способу продукта производится перекристаллизацией его из бензола. Бензольный раствор предварительно обрабатывают серной кислотой для извлечения примесей и промывают водой до нейтральной реакции.

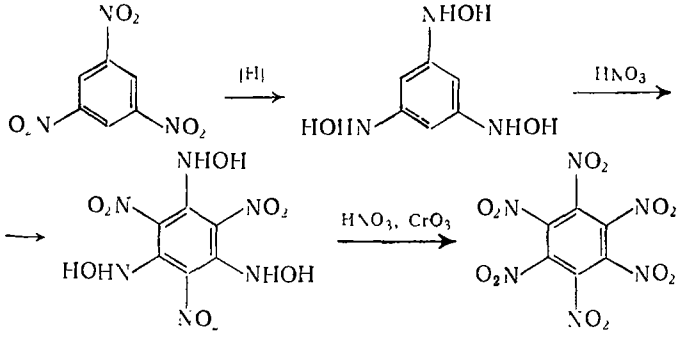
По Борше [66], 1,2,3,5-тетранитробензол может быть получен из тринитрофенетола путем нагревания его спиртового раствора с гидроксиламином и последующего нагревания полученного тринитрофенилгидроксиламина с концентрированной азотной кислотой



1,2,4,5-Тетранитробензол был также получен Борше действием концентрированной азотной кислоты на 1,3-динитро-4,6-дигидроксиаминобензол [71]:

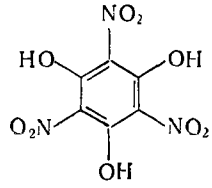


Гексанитробензол. Синтез гексанитробензола осуществлен по схеме:



Гексанитробензол представляет собой белое кристаллическое вещество с желтоватым или зеленоватым оттенком (о кристаллической и молекулярной структуре гексанитробензола см. в работе [72]), плотность его ~2,0, температура плавления 240—258 °С

(в зависимости от способа очистки). На воздухе быстро желтеет, превращаясь в тринитрофлороглюцин:



Мощность гексанитробензола, по-видимому, выше, чем нитроглицерина, скорость детонации (при $\rho = 1{,}9$) 9500 м/с.

Технология производства нитросоединений бензола

Получение мононитробензола. Мононитробензол производится анилинокрасочной промышленностью и промышленностью взрывчатых веществ. В первом случае мононитробензол предназначается в основном для получения анилина, во втором — динитробензола. В зависимости от назначения мононитробензола к нему предъявляются разные требования, и технологический процесс нитрования бензола до мононитробензола должен обеспечивать получение продукта нужного качества. Так, в мононитробензоле, идущем на переработку в анилин, не должно содержаться динитробензола, что достигается использованием слабых кислотных смесей, а в случае периодического процесса — применением прямого слива компонентов. При дальнейшем превращении мононитробензола в динитробензол наличие в первом примесей динитробензола вполне допустимо, следовательно, технологическое оформление процесса нитрований в данном случае не будет связано этим требованием и поэтому можно для интенсификации процесса использовать обратный слив компонентов, кислотооборот, повышенную температуру при нитровании и др.

Схема процесса получения мононитробензола периодическим методом на анилинокрасочных заводах показана на рис 66

В нитратор *3* заливают из мерника *1* бензол Нитрование ведется при медленном сливе кислотной смеси из мерника *2* По окончании процесса содержимое нитратора сжатым воздухом передавливают в сепаратор *4* где мононитробензол отстаивается от отработанной кислоты Отработанную кислоту из сепаратора сливают в подъемник *5* и оттуда сжатым воздухом передавливают в отстойную колонну. По мере отстаивания и охлаждения нитробензол, выделенный из отработанной кислоты, сливают из верхней части колонны в подъемник *8* и подают в сепаратор *4* Нитробензол из сепаратора *4* через подъемник *6* подают в воронку *9*, где проводят содовую и водную промывки Промывные воды через ловушку *12* идут в канализацию, а нитробензол с помощью подъемника *11* передают в анилиновый цех

Для нитрования применяется кислотная смесь состава 58—60% H_2SO_4, 30—32% HNO_3, 8—10% H_2O, $\Phi = 75$ Азотную кислоту на нитрование берут с избытком в 2% В начале приливания кислотной смеси к бензолу температура 10—20 °С, к концу она поднимается до 40—50 °С По окончании слива массу перемешивают в нитраторе при 60 °С в течение 1 ч для полного завер-

шения процесса Сепарация продолжается 1 ч, при этом в нитробензоле остается около 1% отработанной кислоты Затем нитробензол промывают 3—4 раза водой, содовым раствором и снова водой Выход продукта 96—98%

Прямой слив компонентов, практикуемый на анилинокрасочных заводах, резко увеличивает время нитрования, но зато практически гарантирует отсутствие примеси динитробензола, что весьма важно для дальнейшего использования нитробензола

На английских заводах для удобства регулирования температуры в нитратор вместе с бензолом заливают 2—2,5 ч отработанной кислоты на 1 ч бензола, и уже к этой смеси постепенно приливают кислотную смесь

Для сокращения времени процесса предложено проводить нитрование при более высокой температуре, порядка 80 °С [73].

Радикальным решением вопроса повышения производительности процесса является осуществление его непрерывным методом В гетерогенных условиях нитрование протекает в минеральной и органической фазах [74] В последней скорость в десять раз меньше, чем в первой Коэффициент распределения HNO_3 между нитробензолом и слоем серной кислоты (68,6—72,8% H_2SO_4) при 20 °С равен 1,59 ± 0,17 [75].

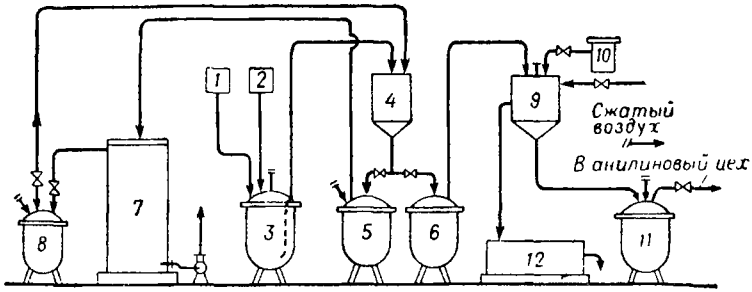


Рис. 66 Схема установки для получения мононитробензола периодическим методом:

1, 2, 10 — мерник, *3* — нитратор, *4* — сепаратор: *5, 6, 8, 11* — подъемник, *7* — отстойная колонна, *9* — воронка; *12* — ловушка.

Скорость реакции определяется составом кислотной смеси и особенно содержанием в ней HNO_3 Так, изменение количества HNO_3 на 3 мол.% вызывает изменение скорости почти в 10 раз Интересно, что изменение содержания в смеси H_2O оказывает на скорость меньшее влияние (изменение скорости в 10 раз имеет место лишь при изменении количества H_2O на 5 мол %).

На основании изучения влияния различных факторов на реакцию нитрования бензола установлено, что 98%-ный выход мононитробензола может быть достигнут при соблюдении следующих условий нитрования: весовое отношение серной кислоты к бензолу 1 : 2, концентрация серной кислоты 84%, мольное отношение HNO_3 к бензолу 1; температура нитрования 60 °С, время нитрования 40 мин [76]

Для схем нитрования бензола до нитробензола непрерывным методом используют нитраторы Куберского, Неймана и Меера [77] Железняков и Гиацинтов предложили так называемые дисковые нитраторы (рис. 67).

Дисковый нитратор представляет собой чугунный цилиндрический сосуд со сферическим дном и крышкой. Внутри него расположены три чугунных неподвижных диска. Между неподвижными дисками находятся чугунные подвижные диски, укрепленные на валу и вращающиеся со скоростью около 1000 об/мин К дну нитратора присоединена выводная труба

Охлаждающая поверхность дискового нитратора ограничена наличием одной рубашки Для увеличения производительности нитратора в последний дозируют отработанную кислоту этой же стадии, предварительно охлажденную в наружном холодильнике Применение отработанной кислоты для охлаждения затрудняет использование аппаратов этой конструкции для введения второй и особенно третьей нитрогруппы, так как вызывает необходимость извлечения из отработанной кислоты растворенного нитропродукта, во избежание высаживания его в трубах холодильника.

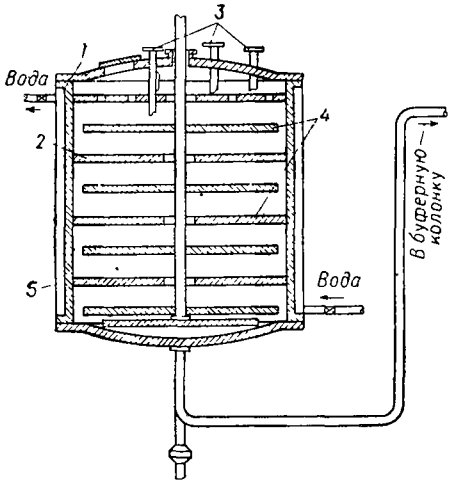


Рис. 67. Нитратор непрерывного действия:
1 — корпус; *2* — неподвижный диск; *3* — патрубки для ввода компонентов, *4* — подвижные диски; *5* — рубашка.

Технологическая схема превращения бензола в мононитробензол включает дисковый нитратор, изображенный на рис. 68. В нитратор *1* при работающей мешалке непрерывно и одновременно вводят из бачков *5*, *6* и *7* охлажденную отработанную кислоту, бензол и кислотную смесь состава: 55% H_2SO_4, 38% HNO_3 и 7% H_2O. Вместо

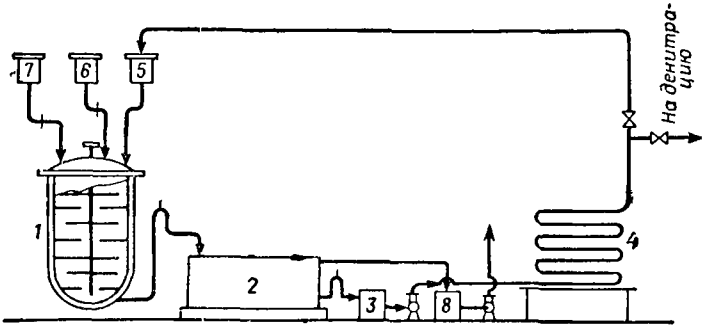


Рис. 68. Схема установки для непрерывного нитрования бензола:
1 — нитратор; *2* — сепаратор, *3*, *8* — приемник *4* — холодильник; *5*, *6*, *7* — напорный бак

кислотной смеси можно вводить азотную и серную кислоты. Компоненты подаются самотеком через дозаторы в верхнюю часть нитратора Необходимая температура (50—60 °С) поддерживается холодной водой, подаваемой в рубашку, и охлажденной отработанной кислотой Благодаря возврату отработанной кислоты модуль в нитраторе получается равным 20.

Из нитратора нитромасса перетекает в сепаратор *2*. Отделившийся нитробензол через приемник *8* центробежным насосом перекачивают на промывку. Отработанную кислоту через приемник *3* центробежным насосом подают в холодильник *4*, где она охлаждается до 25—30 °С, и оттуда часть ее через бачок *5* возвращают в нитратор *1* в качестве охлаждающего агента, а остальную часть направляют на денитрацию. Для охлаждения отработанной кислоты применяют оросительные холодильники, расположенные возле здания.

Достоинством этого процесса является большая производительность нитратора благодаря мощной охлаждающей системе, вынесенной наружу. Существенным недостатком, как уже говорилось ранее, является трудность применения подобной установки для ведения второй фазы нитрования, так как это потребует очистки второй отработанной кислоты от легко застывающего динитробензола. Кроме того, оросительные холодильники доставляют сравнительно много хлопот в эксплуатации вследствие коррозии труб.

Большой интерес представляет непрерывный процесс нитрования бензола чистой азотной кислотой с отгонкой воды, предложенный Отмером с сотрудниками [78—80] (см. стр. 128). Процесс был внедрен в заводскую практику (в 1960 г. на установке произошел взрыв) [81].

Предложены схемы непрерывного нитрования бензола до мононитробензола в трубчатых реакторах [82, 83], описанных на стр. 128.

Получение динитробензола. Динитробензол получают путем нитрования бензола в две стадии.

При проведении первой стадии (получение мононитробензола) на заводах взрывчатых веществ полностью используют отработанную кислоту от второй стадии. Мононитробензол, предназначенный для анилина, получают нитрованием бензола кислотной смесью, составленной из чистых кислот, что предотвращает загрязнение мононитросоединения динитросоединением.

На анилинокрасочных заводах динитробензол получают по следующей схеме (рис. 69).

Мононитробензол из мерника *4* поступает в экстрактор *5* на экстрагирование динитробензола из отработанной кислоты. По окончании экстрагирования массу сжатым воздухом передают в сепаратор *1*, откуда отстоявшийся нитробензол через подъемники подают в мерник *6*, а отработанную кислоту — подъемником *2* в отстойную колонну.

В нитратор *7* заливают из мерника *6* нитробензол и из мерника *8* 98%-ное купоросное масло в соотношении 1 : 1. Нитросмесь приливают из мерника *9* к нитробензолу, находящемуся в нитраторе *7*. Количество смеси берут из расчета 7—10% избытка азотной кислоты. Слив проводят 8 ч при постепенном повышении температуры до 70—75 °С. После слива нитросмеси температуру поднимают до 90 °С и дают двухчасовую выдержку.

По окончании нитрования нитромассу разбавляют водой (из мерника *10*) до определенной концентрации отработанной кислоты для выделения динитробензола. После получения удовлетворительного анализа динитробензола содержимое нитратора сжатым воздухом передавливают в сепаратор *11*.

После отделения динитробензол в расплавленном виде подъемником *13* передают в промывную воронку *15*, а вторую отработанную кислоту подъемником *12* в экстрактор *5*. Промывную воду и содовый раствор (подаваемый из мерника *16*) спускают в ловушки, а динитробензол подъемником *14* подают на сушку.

Серная кислота удаляется из динитробензола труднее, чем из тротила, вследствие образования солеобразного соединения

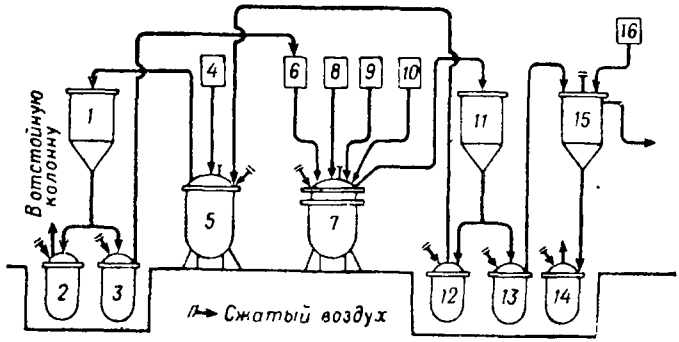


Рис. 69. Схема получения динитробензола.
1, 11 — сепаратор; *2, 3, 12, 13, 14* — подъемник, *4, 6, 8, 9, 10, 16* — мерник, *5* — экстрактор; *7* — нитратор, *15* — промывная воронка.

$C_6H_4(NO_2)_2 \cdot H_2SO_4$. Кроме того, большие затруднения при промывке представляет значительная летучесть динитробензола с водяным паром, что может вызвать отравление рабочих.

Полученный после нитрования динитробензол имеет температуру затвердевания 81 °С и содержит до 8% примесей, представляющих собой в основном изомеры о- и *п*-динитробензола, а также небольшие количества продуктов окисления — пикриновой и стифниновой кислот. Количество примесей зависит главным образом от температуры нитрования [84], некоторое влияние оказывает также и состав кислотной смеси [85].

Для получения технически чистого динитробензола его очищают сульфитом натрия. Отличительной особенностью сульфитной очистки динитробензола является то, что сульфит натрия уже при 79 °С взаимодействует со всеми тремя изомерами со значительной скоростью, переводя их в растворимые в воде натриевые соли *о*- и *п*-нитробензолсульфокислоты, а мета-изомер — в комплекс. Это делает невозможной очистку динитробензола в расплавленном со-

стоянии, так как температура плавления даже неочищенного продукта 81 °С, а очищенного 89,5 °С.

Скорость взаимодействия сульфита натрия с отдельными изомерами динитробензола зависит от температуры, соотношение между этими скоростями можно изменить снижением температуры. Сульфитную очистку проводят по методу Голосенко при 65° С, закристаллизовав предварительно расплавленный динитробензол. При этом сульфит натрия добавляют в количестве равном количеству примесей

Таким образом, сульфитную очистку динитробензола проводят так же, как и очистку кристаллического тротила, с той лишь разницей, что первую порцию сульфита натрия добавляют не при 76, как для тротила, а при 65 °С.

Очищенный сульфитом натрия динитробензол сушат в расплавленном виде в сушильной ванне при 110—120 °С и далее подвергают чешуированию. Полученный продукт имеет температуру затвердевания 89,5 °С, т. е. представляет собой почти чистый *м*-динитробензол.

На германских заводах во время второй мировой войны динитробензол получали также в две стадии.

На одном из заводов, производившем только мононитробензол [86], нитрование бензола до мононитробензола велось непрерывно в семи нитраторах. Нитраторы были снабжены мешалками с большим числом лопастей Использовалась нитросмесь состава 51% H_2SO_4 и 34% HNO_3 По этой схеме реагенты подводили к днищу аппарата Продолжительность пребывания реакционной массы в нитраторе 3 ч Реакционная масса выводится сверху в сборную трубу, общую для всех нитраторов Из этой трубы нитромасса попадает в один из двух (работающих поочередно и периодически) сборников, снабженных мешалками После наполнения сборника нитромассу перемешивают в нем полчаса, затем отстаивают и отделившийся нитробензол отсасывают с помощью сифона в запасной бак, а отработанную кислоту (крепостью около 70% H_2SO_4) передают в другой бак.

Нитробензол периодически промывают: дважды водой и один раз раствором соды или едкого натра Непронитрованные углеводороды отгоняют острым паром до повышения плотности дистиллята до 1,17

В качестве нитрующей смеси на первой стадии использовали всю отработанную кислоту от получения динитробензола с добавкой азотной кислоты или меланжа Температура нитрования 35—50 °С, температура выдержки 50 °С Отделение мононитробензола проводилось сепарацией в нитраторе. Перед денитрацией остатки продукта экстрагировали из отработанной кислоты бензолом при 35 °С

Для второй стадии использовали кислотную смесь состава 63% H_2SO_4, 27% HNO_3 и 8% H_2O (избыток азотной кислоты 5% против теоретически необходимого) Температура слива компонентов составляла 30—50 °С, выдержки 90 °С Низкая температура слива обеспечивала больший выход *м*-динитробензола Динитробензол, поступающий на очистку, имел температуру затвердевания 81—82 °С По окончании процесса нитромассу разбавляли водой до концентрации 82% H_2SO_4 и тут же, в нитраторе, проводили сепарацию. Вторую отработанную кислоту использовали на первой стадии для нитрования бензола до мононитробензола

Динитробензол в расплавленном виде промывали два раза горячей водой, затем два раза сульфитом натрия и затем еще два раза горячей водой Сушили динитробензол при 100 °С в аппаратах периодического действия. По

окончании сушки динитробензол не подвергали чешуированию, как тротил, а прямо в расплавленном виде перекачивали в обогреваемые железнодорожные цистерны и отправляли на снаряжательные заводы Очищенный сульфитом натрия динитробензол имел температуру затвердевания 88,5 °С

Затраты материалов на тонну динитробензола составляли (кг):

Бензол	575
H_2SO_4 в виде олеума	975
HNO_3 в виде меланжа	935
Na_2SO_3	14

Динитробензол применялся в смесях с аммиачной селитрой и другими взрывчатыми веществами.

Основными объектами, в которых использовался динитробензол, были авиационные бомбы. Наиболее распространенный состав для снаряжения бомб содержал 50% динитробензола, 35% аммиачной селитры, 15% гексогена. Ввиду большой токсичности динитробензола снаряжение им производилось заливкой в специально оборудованных мастерских с мощной вентиляционной системой и полной герметизацией оборудования Чтобы избежать образования ядовитой пыли динитробензола при сверлении гнезд под взрыватели, под гнездо взрывателя доливали чистый тротил.

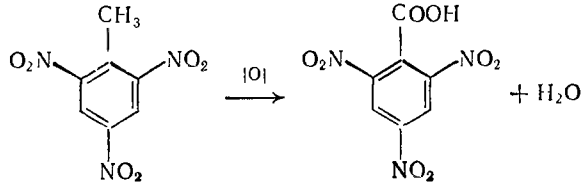
На германских заводах вырабатывалось ежемесячно около 1200 т динитробензола, а всего за время войны было изготовлено 60 000 т, что составляло около 5% от общего количества взрывчатых веществ, произведенных в Германии за вторую мировую войну

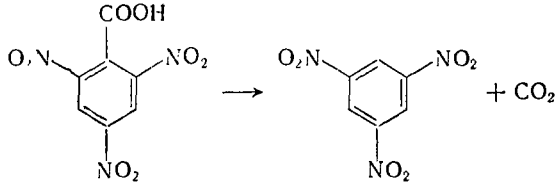
Получение тринитробензола. В литературе описан ряд способов получения тринитробензола, которые можно разбить на две группы: получение косвенными методами и непосредственным нитрованием бензола в три ступени. Наибольший практический интерес, казалось бы, представляют способы, относящиеся ко второй группе, так как первая стадия — производство динитробензола из бензола — достаточно экономична и не представляет затруднений в технологическом отношении Однако введение третьей нитрогруппы настолько трудно, что полностью аннулирует все преимущества этого способа.

Рассмотрим получение тринитробензола косвенными методами.

1. Получение тринитробензола из 2,4,6-тринитротолуола путем окисления его различными окислителями (этот метод был запатентован в 1893 г в Германии [87] и применялся во время первой мировой войны).

Превращение тринитротолуола протекает в две фазы:





Для осуществления первой фазы применяют различные окислители и соответственно разные условия. Вторая фаза проходит сравнительно легко благодаря наличию трех нитрогрупп, активирующих группу COOH Превращение тринитробензойной кислоты в тринитробензол протекает при кипячении ее раствора в воде (1 объемн. ч. на 15 ч. воды) в течение 5—6 ч.

Первую фазу можно осуществить по следующим вариантам.

Окисление азотной кислотой [2] 1 вес ч тротила растворяют в 4 вес ч 93%-ной серной кислоты, и к раствору, нагретому до 190 °С, постепенно приливают серно азотную смесь состава: 50% H_2SO_4, 40% HNO_3 и 10% H_2O в количестве 11 вес ч Общая продолжительность нагревания 40 ч

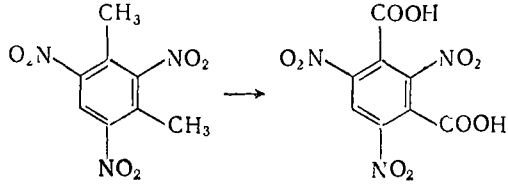
При проверке этого способа на заводе в Сен-Шама (Франция) произошел взрыв [65]. При изучении причин взрыва было установлено, что для полного растворения тринитротолуола в 93%-ной серной кислоте при 190 °С нужно брать не четыре, а шесть частей ее на одну часть тринитротолуола. Кроме того, оказалось, что при вдувании в смесь воздуха происходит разложение тротила со взрывом

Окисление хромовой смесью Окисление хромовым ангидридом и солями хромовой кислоты в присутствии серной кислоты 2,4,6 тринитротолуола является значительно менее опасным способом получения тринитробензола Процесс проводят следующим образом [44] В чугунном аппарате растворяют 12 кг тротила в 200 кг купоросного масла при 80 °С, охлаждают до 40 °С и при этой температуре прибавляют небольшими порциями 20 кг бихромата в течение 3 ч После этого смесь выдерживают 5 ч, а затем разбавляют водой. Полученную тринитробензойную кислоту превращают в тринитробензол, как описано ранее Этим методом получали тринитробензол в Германии на заводе Гриссйма [3]

С помощью перманганата окислить тротил до тринитробензойной кислоты не удается Окисление хлором приводит к выходу тринитробензола только 10%. Аналогичные результаты дает применение пятихлористого фосфора

Проблему получения тринитробензола из тротила продолжают решать до сих пор Так, в [88] описан способ получения тринитробензола с выходом 80% путем окисления тротила CrO_3 в серной кислоте.

2. Окисление 2,4,6-тринитро-*м*-ксилола хромовой смесью [29]. Продуктом реакции является 2,4,6-тринитроизофталевая кислота (т. пл. 192 °С):



Переход тринитроизофталевой кислоты в тринитробензол происходит лишь при температуре ее плавления, т. е выше 200 °С, что весьма опасно.

3. Получение тринитробензола и тринитробензальдегида [89]. Под действием спиртовых щелочей, преимущественно аммиака, тринитробензальдегид на холоду легко превращается в симметричный тринитробензол.

Растворяют 3 вес ч тринитробензальдегида в 30 вес ч. этилового спирта, и к подогретому раствору прибавляют 1 вес. ч концентрированного аммиака Массу перемешивают и охлаждают.

Указанные способы получения тринитробензола не могут представлять практического интереса, так как исходные продукты являются сами по себе достаточно хорошими взрывчатыми веществами и превращение их в тринитробензол нецелесообразно, особенно если учесть большую опасность проведения этой операции.

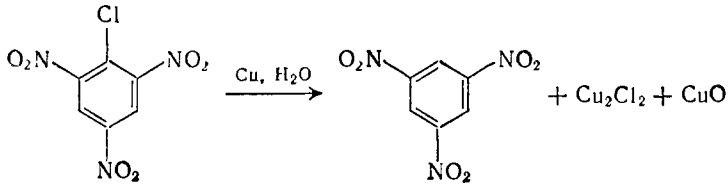
4. Некоторый интерес может иметь способ получения тринитробензола из тринитрохлорбензола (пикрилхлорида) по той причине, что исходным сырьем для получения последнего является бензол и, кроме того, нитрование динитрохлорбензола до тринитрохлорбензола осуществляется несколько легче, чем динитробензола до тринитробензола.

Производство динитрохлорбензола не представляет затруднений, оно широко осуществляется в анилинокрасочной промышленности и в промышленности взрывчатых веществ (для получения пикриновой кислоты и др.).

Превращение динитрохлорбензола в тринитрохлорбензол может быть осуществлено следующим образом [90, 91]: 100 вес. ч. динитрохлорбензола растворяют в 750 вес. ч моногидрата серной кислоты и добавляют 125 вес. ч. азотной кислоты с содержанием 94% HNO_3 (323% от теоретического), затем нагревают при 130 °С в течение 12 ч. При этом выход пикрилхлорида составляет 85% от теоретического; температура затвердевания полученного продукта 76 °С, в то время как чистый продукт имеет температуру затвердевания 81,66 °С Полученный продукт перекристаллизовывают из спирта, что повышает температуру его плавления до 80,5—80,7 °С

Превращение тринитрохлорбензола в тринитробензол, по Мейеру [91], основано на легкой восстанавливаемости продукта при обработке его порошкообразной медью в нейтральном растворителе в присутствии воды

В литературе также описан способ получения тринитробензола восстановлением пикрилхлорида иодистым натрием в присутствии уксусной кислоты с выходом около 60% [92] В качестве растворителей можно применять спирты (метиловый, этиловый, амиловый), ацетон, эфир, бензол и др Вместо меди можно брать латунь, цинк, железо, алюминий, магний При взаимодействии протекает следующая реакция:



По этому способу к 100 г пикрилхлорида, взмученного в 100 г 95%-ного спирта, прибавляют 32 г меди и смесь нагревают два часа на водяной бане с обратным холодильником Продукт выпадает в виде блестящих чешуек, выход его составляет 68% от теоретического

Однако указанный метод получения тринитробензола вряд ли можно рекомендовать для промышленности, так как тринитрохлорбензол получается слишком дорогим и в небезопасных условиях; кроме того, тринитрохлорбензол очень ядовит

Наиболее интересным является прямой способ получения тринитробензола из бензола или динитробензола, впервые осуществленный Виландом Виланд [93] при нитровании бензола окислами азота при температуре около 80 °С в запаянных трубках получил как основные продукты реакции тринитробензол и пикриновую кислоту (в соотношении 55 · 45) Побочным продуктом реакции был нитробензол Часть бензола при этом окислялась до щавелевой кислоты Метод до сих пор представляет только теоретический интерес

Более реальным для практики является нитрование динитробензола до тринитробензола серно-азотными кислотными смесями

Первой работой в этом направлении была работа Солонины в 1911 г. [65], получившего тринитробензол следующим способом В колбу с обратным холодильником наливают 30 г азотной кислоты (94—95%-ной) и 7,6 г олеума (содержащего 45—50% SO_3), затем засыпают 10 г *м*-динитробензола Смесь сильно взбалтывают и нагревают 8 ч при 85 °С и затем 16 ч при 120 °С После этого берут пробу и в случае незавершенности реакции продолжают нагревание при 140—150 °С По окончании процесса содержимое колбы разбавляют льдом. Тринитробензол отделяют, промывают и высушивают.

Этот способ опасен и неэкономичен вследствие необходимости нагрева до высокой температуры, из-за большого расхода высококонцентрированных кислот и малого выхода тринитробензола (40% динитробензола окисляется в тетранитрометан).

Друмонд [94] нитровал динитробензол в течение 3 ч при 130 °С кислотными смесями, составленными из концентрированной азотной кислоты и 20%-ного олеума При этом получается сплав динитробензола с тринитробензолом состава 70 · 30. Азотной кислоты расходовалось 7 моль, а серную кислоту брали в количестве, обеспечивающем остаточную крепость отработанной кислоты 95% H_2SO_4 Разложение динитробензола достигает 43%. Большее количество азотной кислоты приводит к большим потерям на окисление, но дает больший выход тринитробензола Так, применяя 11 моль HNO_3, за 6 ч получали 32% тринитробензола, содержащего всего лишь 1,3% динитробензола, зато потери последнего на окисление составляли 64,5%.

Максимальный выход тринитробензола (70%) получен при нитровании динитробензола, растворенного в 3,5-кратном количестве олеума, содержавшего 60% свободного SO_3, 5,6-кратным (против теоретически необходимого) количеством азотной кислоты в течение 6,5 ч при 110—120 °С.

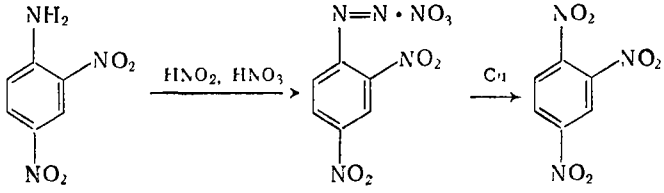
Проводились работы по получению сплавов тринитробензола с динитробензолом путем непосредственного нитрования динитробензола, однако и в этом случае расход кислот в несколько раз превышает теоретический.

Проведенные работы показали, что получение тринитробензола путем нитрования *м*-динитробензола связано с большим расходом азотной кислоты и олеума, а выход продукта при этом низкий. Таким образом, вопрос о рентабельном промышленном способе получения тринитробензола до сих пор остается открытым. Для успешного решения его требуется изучение кинетики нитрования динитробензола в тринитробензол серно-азотными кислотными смесями в

гомогенных и гетерогенных условиях. В приведенных выше работах по получению тринитробензола условия нитрования подбирались эмпирически и, очевидно, были далеко не оптимальными.

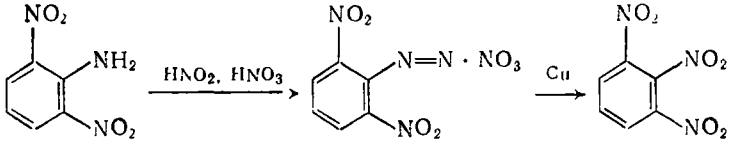
Несимметричные изомеры тринитробензола получаются при нитровании динитробензола в незначительных количествах, и поэтому их получают косвенными методами.

1,2,4-Тринитробензол получается при нитровании *о*- и *п*-динитробензола, но обычно его синтезируют из 2,4-динитроанилина [95]:



Нитрогруппа, стоящая в положении 1, легко замещается на гидроксил и аминогруппу.

1,2,3-Тринитробензол получают из 2,6-динитроанилина [95]:



Нитрогруппа в положении 2 легко замещается на гидроксил и аминогруппу.

ЛИТЕРАТУРА

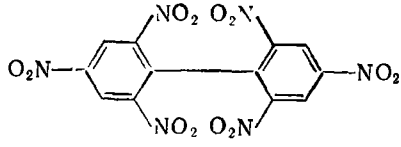
1 Mitscherlich F., Ann der Chem., **31**, 625 (1834).
2 Garner W. E., Abernety C. L., Proc. Roy. Soc., **99**, 213 (1921).
3. Urbanski T., Chemistry and Technology of Explosives, vol I, Warszawa, 1964, p. 230
4. Masson J., J. Chem Soc (London), **1931**, 3200.
5 Sato H., Fuga N., Tsubomura H., Bull. Chem Soc. Japan, **40**, № 5, 1282 (1967).
6 Козлов В. В., Суворова С. Э., ЖОХ, **32**, № 6, 1882 (1962)
7 Taft R., Klingensmith G., Ehrenson S., J. Am. Chem Soc., **87**, № 16, 3620 (1965).
8 Штетбахер А., Пороха и взрывчатые вещества, ОНТИ, 1936, стр 372.
9 Deville St. C., Ann. chim (France), [3], 3, 151 (1841)
10 Martinsen H., Z physik. Chem (Leipzig), **50**, 385 (1905)
11. Hetherington J., Mason J., J. Chem Soc (London), **1933**, 105.
12 Thomas R., Ind Eng Chem., **32**, 408 (1940)
13. McCormach H., Ind Eng Chem., **29**, 1933 (1937), Taylor G., Russel L., пат США 2643271, 1953.
14 Wyler O., Helv. Chim Acta, **15**, 23 (1932); Linden T., Helv Chim Acta, **15**, 591 (1932)
15 Paunder F., Mason J., J Chem Soc. (London), **1934**, 1352
16 Osborn G. H., Chem. Technik, **11**, № 3, 144 (1959)
17. Leiga A. G., Sarmonsakis J. N., J Phys Chem., **70**, № 11, 3544 (1966).
18. Tomlinson W. R., Goggins J. K. and P. H., Chem. Eng, **1950**, 131.

19 Urbanski T, Rabek-Gawronska I, Roczn Chem, **14**, 239 (1934).
20 Kurita M, Hagur J, J Chem Soc Japan, **50**, 155 (1929).
21 Hackels J, Roczn Chem, **16**, 323 (1936).
22 Urbanski T, Roczn Chem, **13**, 399 (1933)
23 Kremann R, Pogantsch K, Monatsh, **44**, 163 (1923)
24 Ефремов Н Н, Тихомирова А, Изв ИФХА АН СССР, **3**, 269 (1926); **4**, 65 (1928).
25 Hammick D, Andrews L, Hampson J, J Chem Soc (London), **1932**, 17.
26 Ефремов Н Н, Ж, **59**, 391 (1927)
27 Hrynakowski K, Kapuscinski Z, Roczn Chem, **14**, 115 (1934)
28 Klinger H, Pitschke R, Ber, **18**, 2551 (1885)
29 Gina M, Gazz chim ital, **45**, I, 348, 557; II, 306, 351 (1915), **52**, I, 186 (1922)
30 De Bruyn L, Rec. trav. chim, **9**, 198 (1890); **13**, 106, 109 (1894), **14**, 89, 151 (1895); **23**, 26, 47 (1904)
31. Kremann R, Monatsh, **25**, 1271 (1904); **27**, 125 (1906); **29**, 863 (1908); **32**, 609 (1911); **37**, 723 (1916); **38**, 385 (1917); **39**, 505 (1918), **40**, 189 (1919), **41**. 499 (1920); **42**, 167, 181, 199 (1929): **44**, 163 (1923)
32 Szperl L, Chemik Polski, **13**, 265 (1913)
33 Szperl L, Urbanowska, Chemik Polski, **13**, 272 (1913).
34 Szperl L, Gomarnikowówna, Chemik Polski, **13**, 293 (1913)
35 Szperl L., Kaminska, Chemik Polski, **13**, 297 (1913).
36 Lehmstedt K, Z ges Schiess- u Sprengstoffw, **13**, 118 (1918)
37 Farr K D, Bard C C, Whelands G W, J Am Chem Soc, **71**, 2013 (1949).
38 Encyclopedia of Chemical Technology, ed. Kirk R E, Othmer D E v 6, New York, 1951, p 40
39 Kast H, Rev Chem Naviläten **22**, 212 (1932)
40 Hepp P, Ann der Chem., **215**, 316 (1882)
41 Портнов М А, Томилов Б И, ЖАХ, **12**, № 3, 402 (1957).
42 Ефремов Н Н, Богоявленский Л Н, Ж, **51**, 353 (1918)
43 Shurvell H, Famiran A, Symons E, Buncel E, Canad J Chem, **45**, № 2, 117 (1967), Осипов В Г, Шляпочников В Г, Панцовцев Е Ф, Ж. прикл спектроскопии, **8**, 1003 (1968)
44 Burkhardt I A, J Phys Chem, **61**, 1445 (1957).
45 Radeliffe M, Pollitt A, J Chem Soc Ind, **40**, 45 (1921)
46 Gibson W H, J Chem. Soc Ind, **40**, 901 (1921)
47 Meyer V, Ber, **29**, 848 (1896)
48 Angeli A, Gazz chim ital, **27**, II, 366 (1897)
49. Meisenheimer J, Ann der Chem, **323**, 214, 241 (1902)
50 Busch M, Kögel W, Ber, **43**, 1549 (1910)
51 Severin Th, Batz D, Krämer H, Chem Ber, **104**, № 3, 950 (1971).
52 Blanksma M J J, Rec trav chim, **23**, 111 (1904)
53 Ross S D, Labes M M, J Am Chem Soc, **79**, № 1, 76 (1957); Labes M M, Ross S D, J Org Chem, **21**, № 9 1049 (1956)
54 Foster R, Hammick D, Wordley A, J Chem Soc (London), **1953**, 3817, Norris A R, Canad J Chem, **45**, № 2, 175 (1967).
55 Crampton M R, Gold V, J Chem Soc (London), Ser B, **1967**, 23
56 Severin Th, Chem Ber, **92**, № 7, 1517 (1959)
57 Severin Th, Bohn M, Chem Ber, **100**, № 8, 2532 (1967)
58 Briegleb G, Liptay W, Fick R, Z phys Chem Newe Folge, **33**, № 1—4, 181 (1962)
59 Kremann R, Mauermann O, Monatsh, **43**, 315 (1922)
60 Ефремов Н Н, Богоявленский Л Н, Изв ИФХА АН СССР, 3, 299 (1926).
61 Sudborough J J, Beard S H, J Chem Soc (London), **97**, 773 (1910); **99**, 209 (1911)
62 Ross S D, Kelley D J, Labes M. M, J Am Chem. Soc, **78**, 3625 (1956).

63. Howson M, Mulvany J, Evans R, J phys. Chem., 53, № 6, 828 (1949).
64 Berthelot M, Matignon C, Ann. chim. France, [6], 27, 307 (1892)
65 Горст А Г., Химия и технология нитросоединений, Оборонгиз, 1940, стр. 203
66 Borsche W, Ber, 56, 1494 (1923)
67 Nietzki R, Dietschy R, Ber, 34, 55 (1901).
68 Will W, Ber, 47, 704, 963 (1914).
69 Brzozowski T, Wiad Techn Uzbr., 26, 399 (1934).
70. Holleman A, Rec trav chim, 49, 112 (1930).
71. Borsche W, Feske E, Ber, 59, 820 (1926).
72. Акопян З А, Стручков Ю. П, Дашевский В. Г., Ж. структ. хим, 7, № 3, 408 (1966).
73 Моляревский В. И, ЖПХ, 4, 309 (1927).
74 Lewis W. V., Suen T J, Ind. Eng. Chem., 32, 1095 (1940).
75. Зиньков З. Е, Будрина Э А, Захарова Н. Г., ЖПХ, 35, № 1, 139 (1962).
76. Kobe K A., Mills J. J, Ind Eng. Chem, 45, 287 (1953).
77. Касаткин А Г., Плановский А Н, Процессы и аппараты промышленности органического синтеза, ГОНТИ НКТП, 1939, стр 346
78. Othmer D F., Jacob J. J, Levy J. F., Ind. Eng Chem, 34, 286 (1942).
79 Othmer D F, Kleinhans H L, Ind. Eng. Chem., 36, 447 (1944).
80. Ross D. V., пат США 2739174, 1956.
81 Albright L F, Chem. Eng, 73, № 10, 161 (1966).
82. Kouba D L., Paul J. T, Stow F. S, пат. США 2951746, 2951877, 1960
83. Humphrey S B, пат США 3092671, 1963
84 Bennet G., J Chem Soc. (London), 1938, 1816.
85 Holleman A, Ber, 39, 1715 (1906)
86 Ворожцов Н Н, ЖПХ, 6, 20 (1947).
87 Chemische Fabrik Griesheim, герм пат 77353, 1893
88 Desseigne G, Mém. poudres, 43, 7 (1961).
89. Secareanu St, Bull Soc chim France, 51 (4), 591 (1932).
90. Ullmann F, Bielecki J, Ber, 34, 2180 (1901).
91 Meyer J, герм пат. 234726 1909
92 Blatt A H Tristan E W, J. Am Chem. Soc., 74, 6273 (1952).
93 Wieland H, Ber, 54, 1776 (1921).
94 Drumond A. A., J. Chem. Soc Ind, 41, 338 (1922).
95 Hill H, Torray J., Ber, 28, 2598 (1895).

НИТРОПРОИЗВОДНЫЕ, ВКЛЮЧАЮЩИЕ ДВА БЕНЗОЛЬНЫХ КОЛЬЦА

Гексанитродифенил и другие нитропроизводные дифенила. 2,2′,4,4′,6,6′-Гексанитродифенил впервые получен Ульманом в 1901 г. [1, 2]. Его структурная формула:

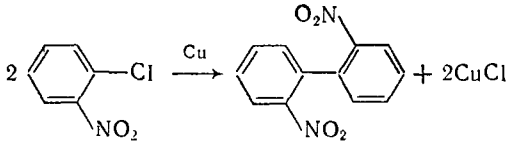


Гексанитродифенил — это инертное стабильное вещество с температурой плавления 238—240 °С и температурой вспышки 320 °С. Он почти нерастворим в этиловом спирте, этиловом эфире, плохо растворим в кипящем бензоле, несколько легче в кипящей уксусной кислоте и кипящем толуоле.

Гексанитродифенил — несколько более сильное, но вместе с тем и более чувствительное к удару взрывчатое вещество, чем тринитробензол. Он дает расширение в бомбе Трауцля 360 мл [3]. Благодаря высокой температуре плавления и высокой термической стойкости гексанитродифенил интересен как термостойкое взрывчатое вещество. Однако трудность его получения и высокая стоимость исходного продукта (пикрилхлорида) препятствуют этому.

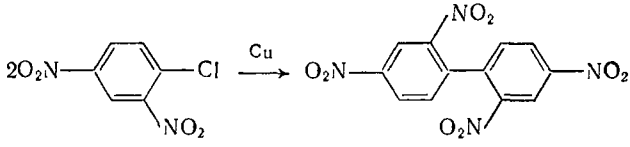
При действии меди на галогенпроизводные ароматических соединений получаются соединения ряда дифенила [1]. Реакция протекает очень бурно, для спокойного течения ее применяют разбавитель (нитробензол).

2,2′-Динитродифенил получают конденсацией о-нитрохлорбензола при 200—210 °С:

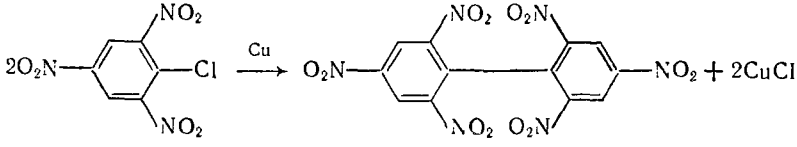


Выход продукта 60% от теоретического. Из *о*-нитроиодбензола выход достигает 95% от теоретического [2, 4, 5].

Значительно большей подвижностью обладает атом галогена в динитросоединениях, и реакция, соответственно, идет энергичней. 2,2′,4,4′-Тетранитродифенил получают конденсацией 2,4-динитрохлорбензола:



Реакция тринитрохлорбензола с медью проходит еще более бурно, ее проводят в растворе нитробензола или спирта, выход 55% от теоретического:

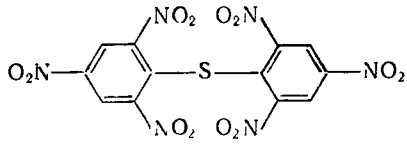


Для получения гексанитродифенила 1 вес ч пикрилхлорида растворяют в 20 вес ч кипящего спирта и вводят 0,7 вес ч меди. Через 10—15 мин раствор фильтруют и осторожным добавлением эфира вызывают выделение кристаллов гексанитродифенила.

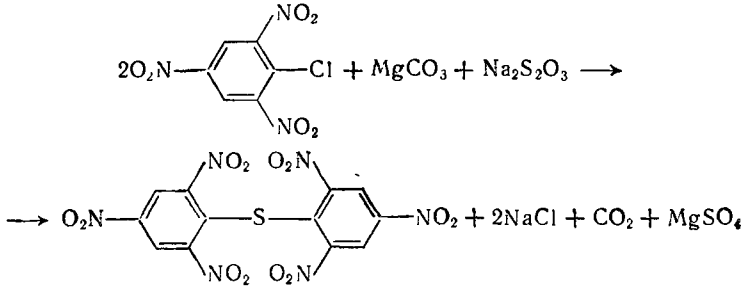
Моно-, ди- и тетранитродифенил можно получить нитрованием дифенила смесями азотной кислоты с уксусной кислотой, уксусным ангидридом или (для получения тетранитропродукта) с концентрированной серной кислотой [6—10].

О реакционной способности дифенила, в том числе и при реакции нитрования, имеются подробные сведения в работе [11].

Гексанитродифенилсульфид (гексид). 2,2′,4,4′,6,6′-Гексанитродифенилсульфид впервые получен в 1912 г. [12] Его структурная формула:

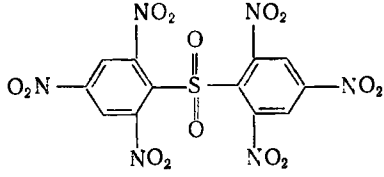


Гексид — кристаллический продукт (в виде золотисто-желтых пластинок) с температурой плавления 234 °С. При давлении 2000 кгс/см² приобретает плотность 1,7. Растворимость гексида при 20 °С: в спирте 0,3, эфире 5,0, ацетоне 17,9, толуоле 0,8%; в воде, четыреххлористом углероде и сероуглероде практически нерастворим. К температурным воздействиям очень стоек, не разлагается даже при 320 °С. Бризантность гексида выше, чем пикриновой кислоты. Он дает обжатие свинцового цилиндрика 16,3 мм и расширение в бомбе Трауцля 350 мл. Во время первой мировой войны в Германии гексид применяли в смеси с тротилом (50 : 50) или аммиачной селитрой для снаряжения авиабомб. Приготовляли его в заводском масштабе по следующему способу [12] 100 кг 1-хлор-2,4,6-тринитробензола растворяли в четырехкратном количестве спирта, добавляли 19 кг карбоната магния, 50 кг тиосульфата и кипятили в котле с обратным холодильником. Реакция идет с обильным выделением CO_2:



Выделившийся гексид отжимали на центрифуге, промывали спиртом, слабой соляной кислотой (для освобождения от остатков $MgCO_3$) и водой, затем сушили. Выход составлял 90% от теоретического.

Гексанитродифенилсульфон. 2,2′,4,4′,6,6′-Гексанитродифенилсульфон впервые получен в 1912 г из гексанитродифенилсульфида окислением азотной кислотой [12]. Его структурная формула:

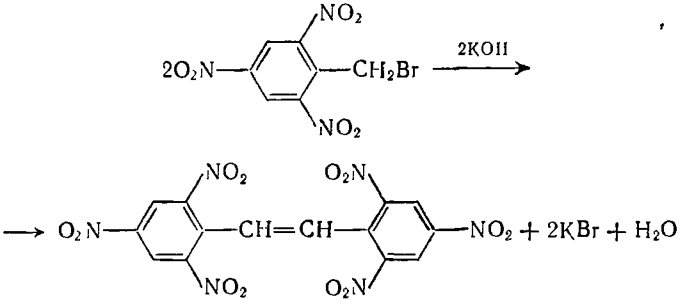


Представляет собой светло-желтые кристаллы с температурой плавления 307 °С (плавится с разложением).

Гексанитродифенилсульфон — более стойкое, менее чувствительное и вместе с тем более мощное взрывчатое вещество, чем гексид. Его применяли во время первой мировой войны в Германии для снаряжения авиабомб в смеси с тротилом (50 : 50) и аммиачной селитрой.

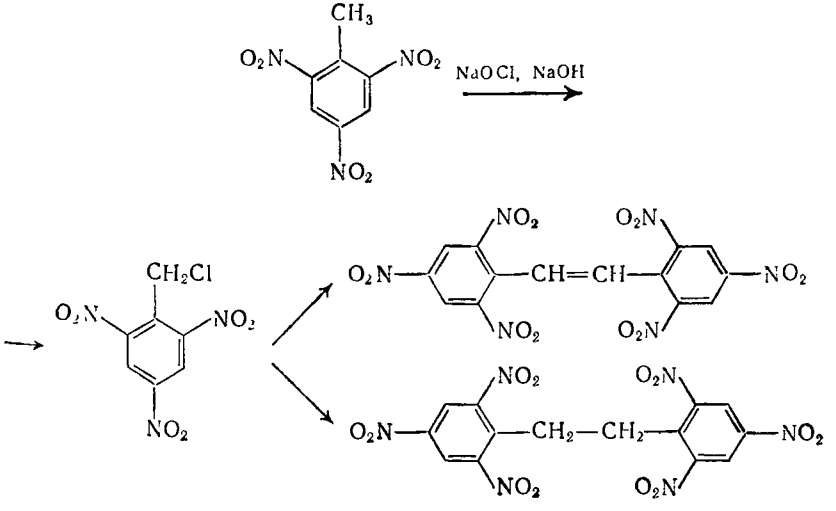
В последние годы появились работы [13, 14] с описанием способа получения тетранитродифенилсульфида путем окисления соответствующего сульфида

Гексанитростильбен. 2,2′,4,4′,6,6′-Гексанитростильбен впервые был получен в 1912 г. [15] взаимодействием тринитробензилбромида со спиртовым раствором КОН:



Полученный продукт имел температуру плавления 211 °С.

В 1964 г получен чистый гексанитростильбен из тринитробензилхлорида в щелочной среде [16]. Эта реакция в зависимости от условий приводит к образованию гексанитростильбена или гексанитродибензила:



При избытке NaOCl образуется гексанитростильбен, при недостатке — гексанитродибензил [17].

Гексанитростильбен — термостойкое взрывчатое вещество с температурой плавления 316 °С, может применяться в космическом пространстве [18].

ЛИТЕРАТУРА

1 Ullmann F., Bielecki J., Ber., **34**, 2177 (1901).
2. Gore P. H., Hughes G. K., J. Chem. Soc. (London), **1959**, 1615
3. Sprengstoff AG, Carbonit, Hamburg, герм. пат. 286736, 1913, англ. пат. 18333, 1914.
4 Forrest J., J Chem. Soc. (London), **1960**, 566
5 Fanta P. E., Chem. Revs, **64**, № 6, 613 (1964).
6 Buck K. R., Thomson R. S., Chem. a. Ind., **18**, 38 (1962).
7. Fittig R., Ann. der Chem., **124**, 276 (1862).
8 Willstatter R., Ber., **39**, 3478 (1906).
9. Bell F., Kenyon J., J Chem Soc (London), **1926**, 2705.
10 Losanitsch, Ber., **4**, 405 (1871).
11. Зверев В. В., Шарнин Г. П., Морозова И. Д., Ж. орг. хим., **4**, 1236 (1968).
12 Sprengstoff AG Carbonit, герм пат 269826, 275037, 286543, 1912.
13 Bradburg H., Smith F., Talman F. A., J Chem Soc (London), **1953**, 1184; Monrad C., Ficheronill H., Fournier F., Bull anal., **44**, p. I, 4545 (1953); Bradbury H., Smith F., Talman F. A., J. Chem. Soc. (London), **1953**, 1184
14. Пат. США 2952708, 1960
15. Reich S., Wetter O., Widmer M., Ber., **45**, 3060 (1912).
16. Shipp K. G., J. Org. Chem., **29**, 2620 (1964)
17 Shipp K. G., Kaplan L. A., J Org. Chem., **31**, 857 (1966).
18. Kilmer E. E., J. Spacecraft and Rockets, **5**, № 10, 1216 (1968).

ТРИНИТРОКСИЛОЛ И ДРУГИЕ НИТРОПРОИЗВОДНЫЕ КСИЛОЛА

Тринитроксилол $C_6H(CH_3)_2(NO_2)_3$, или ксилил, является продуктом нитрования ароматического углеводорода ксилола. Тринитроксилол впервые получен в 1860 г. [1], но с низкой температурой плавления; продукт высокой чистоты был получен в 1867 г. [2].

Вследствие того что ксилил имеет более слабые взрывчатые свойства, он как бризантное взрывчатое вещество имеет гораздо меньшее значение, чем тротил. Широко применялся ксилил лишь во время первой и незначительно — во время второй мировой войны. Во время первой мировой войны его производили во Франции, США и России.

В мирное время ксилил употребляют как компонент аммиачно-селитренных взрывчатых веществ, содержащих 88% аммиачной селитры и 12% ксилила.

В России ксилил начали впервые изготовлять по инициативе А. А. Солонины, который разработал способ производства его путем нитрования получаемых из легкой фракции каменноугольной смолы ксилолов серно-азотной кислотной смесью. Производство ксилила было организовано сразу на трех заводах:

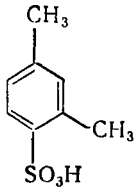
Охтинском. Кротте и Штеровском. Ксилил применяли в смеси с аммиачной селитрой для снаряжения ручных гранат и мин. Позднее смесь ксилила с тротилом и аммиачной селитрой использовали для снаряжения снарядов

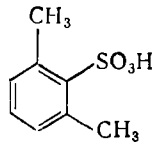
Химия процессов получения, свойства и области применения нитропроизводных ксилола [3—6]

Ксилол $C_6H_4(CH_3)_2$, или диметилбензол, существует в трех изомерных формах: орто-, мета- и пара-, кроме того, ему изомерен этилбензол ($C_6H_5CH_2CH_3$). Основные физические свойства этих ароматических углеводородов приведены ниже:

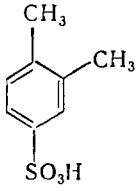
	о-Ксилол	*м*-Ксилол	*п*-Ксилол	Этилбензол
Температура кипения, °С	144,4	139,1	138,3	136,2
Температура плавления, °С	—25,2	—47,9	+13,2	—94,9
Плотность p_4^{20}	0,880	0,864	0,861	0,867
Растворимость				
в воде	Нерастворимы			0,01 г/100 г
в этиловом спирте (абсолютном)	Растворимы в любом соотношении			
в этиловом эфире . .	Растворимы в любом соотношении			

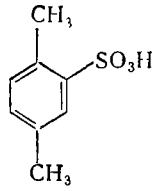
При действии концентрированной серной кислоты на ксилолы легче всего идет взаимодействие с мета-изомером, приводящее к образованию *м*-ксилол-4-сульфокислоты и *м*-ксилол-2-сульфокислоты:





о- и *п*-Ксилолы значительно труднее реагируют с серной кислотой вследствие различного влияния метильных групп на ориентацию сульфогрупп. Продуктами реакции являются о ксилол-4-сульфокислота и *п*-ксилол-2-сульфокислота [7]:





Слабая азотная кислота (30% HNO_3) при 100 °С окисляет о- и *п*-ксилолы в соответствующие толуиловые кислоты, и ксилол в этих условиях не реагирует. Смесь хромовой и серной кислот окисляет *о*-ксилол до CO_2 и H_2O, а *м*- и *п*-ксилолы — до фталевых кислот [3].

Ксилол получается при коксовании каменного угля, пиролизе и каталитическом риформинге нефтяных продуктов Технический ксилол состоит из всех трех изомеров и этилбензола, а также содержит небольшое количество триметилбензола и бензинов Состав каменноугольного ксилола резко отличается от нефтяного большим содержанием мета-изомера и меньшим содержанием этилбензола [3, 8]

Ниже приведен изомерный состав технических ксилолов (%):

	Каменноугольный	Нефтяной пиролизный	Нефтяной риформинга
м-Ксилол	65—70	29—31	45
п-Ксилол	12—15	8—11	18
о-Ксилол	5—8	23—27	22
Этилбензол	8—10	21—23	15
Бензины	1—2	13—15	—

Вследствие малой разницы температур кипения этих углеводородов полностью разделить их перегонкой не удается. В технике ректификацией выделяют из технического ксилола только о-ксилол, который имеет температуру кипения на 5,3 °С более высокую, чем ближайший к нему по температуре кипения *м*-ксилол (см. стр. 279).

Разделение путем вымораживания [9] или на основании различной растворимости кальциевых солей сульфокислот [10] также не дает удовлетворительных результатов для разделения всех изомеров Вымораживанием (при —70 °С) выделяют *п*-ксилол из технического ксилола каталитического риформинга Выделить наиболее ценный для нитрования *м*-ксилол можно, подвергнув технический ксилол сульфированию серной кислотой (96%-ной H_2SO_4) при 50—55 °С При этом сульфируются и переходят в раствор только о- и *м*-ксилолы, а *п*-ксилол, этилбензол и бензины отделяются

Полученные о- и *м*-ксилолсульфокислоты разлагаются водяным паром при 130—140 °С разлагается *м*-ксилолсульфокислота, а при 160 °С — о-ксилолсульфокислота Выделившиеся углеводороды отгоняются с водяным паром и, пройдя холодильник, отделяются от воды [11]

Очищать технический ксилол, предназначенный для нитрования, описанным способом нерентабельно

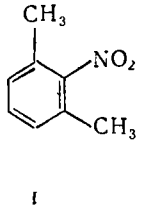
Для нитрования применяют преимущественно каменноугольный ксилол, содержащий наибольшее количество мета- и пара-изомеров Содержание других примесей ограничивается техническими требованиями, согласно которым ксилол должен иметь плотность 0,863±0,003, перегоняться в пределах 136,5—141,5 °С, причем не менее 95% ксилола должно перегоняться в пределах 4,5 °С

Мононитроксилол. При нитровании технического ксилола серно-азотной кислотной смесью образуется технический мононитроксилол:

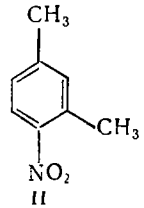
$$C_6H_4(CH_3)_2 + HNO_3 \longrightarrow C_6H_3(CH_3)_2(NO_2) + H_2O$$

Продукт нитрования представляет собой смесь изомеров. Так, *м*-ксилол при нитровании образует три изомера [4, 5, 12], главным образом 2-нитро-*м*-ксилол (I) и 4-нитро-*м*-ксилол (II), а также небольшое количество 5-нитро-*м*-ксилола (III) *п*-Ксилол при нитро-

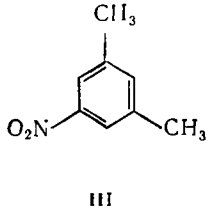
вании образует только 2-нитро-*п*-ксилол (IV):



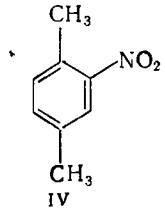
I



II

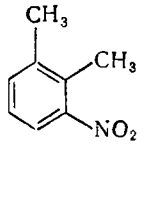


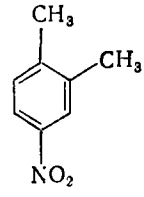
III



IV

о-Ксилол нитруется труднее, чем *м*- и *п*-, при этом образуется два изомера — 3-нитро- и 4-нитро-*о*-ксилол [13]:





Из трех изомеров ксилола наиболее легко нитруется *м*-ксилол [4, 12] Для его нитрования применяется вдвое меньшее количество серной кислоты, чем для нитрования орто- и пара-изомеров.

Условия нитрования изомеров ксилола приведены ниже:

	о-Ксилол	*п*-Ксилол	*м*-Ксилол
Мольное отношение H_2SO_4: ксилол . .	2,22	2,20	1,08
Температура, °С			
допустимая	6—35	20—40	5—55
оптимальная	25	30	30
Избыток HNO_3 сверх теоретического количества, %	15,8	5,0	10,0
Концентрация H_2SO_4, %			
оптимальная	80	85	81
допустимая	78—82	77—85	77—85
Время реакции, мин	60	30	60
Максимальный выход, %	90	92	98

При соблюдении оптимальных условий при нитровании о-ксилола до мононитропроизводного можно достичь выхода 90% нитро о-ксилола [12] Продукт нитрования состоит из 58% 3-нитро- и 42% 4-нитро-*о*-ксилола.

Этилбензол при нитровании образует смесь трех изомеров: орто-, мета- и пара-. Технический продукт, полученный при 35—40 °С, состоит из 48,5% *п*-, 45% *о*- и 6,5% *м*-нитроэтилбензола [14, 15].

п-Нитроэтилбензол предложен как исходный продукт для производства важного лекарственного препарата — синтомицина Разработан непрерывный способ получения мононитроэтилбензола с последующим выделением пара-нитропроизводного [16]

Физические свойства изомеров нитроксилолов и нитроэтилбензолов приведены в табл. 22.

Таблица 22

Физические свойства изомеров нитроксилола и нитроэтилбензола

Изомер	Плотность при 15 °С	Температура кипения, °С	Температура плавления, °С	Внешний вид при обычных условиях
2-Нитро-*м*-ксилол	1,112	225	13	Светло-желтая жидкость
4-Нитро-*м*-ксилол	1,135	237	2	То же
5-Нитро-*м*-ксилол	—	273	74	Длинные иглы
2-Нитро-*п*-ксилол	1,132	239	—	Светло-желтая жидкость
3-Нитро-*о*-ксилол	—	240	15	То же
4-Нитро-о-ксилол	—	259	30	Желтые призмы
о-Нитроэтилбензол	—	228	—11	Желтая жидкость
м-Нитроэтилбензол	—	246	—37	То же
п-Нитроэтилбензол	—	243	—11,5	»

Динитроксилол. При нитровании технического мононитроксилола серно-азотной кислотной смесью образуется технический динитроксилол:

$$C_6H_3(CH_3)_2(NO_2) + HNO_3 \longrightarrow C_6H_2(CH_3)_2(NO_2)_2 + H_2O$$

Продукт нитрования представляет собой смесь изомеров.

2-Нитро-*м* ксилол дает два изомера. в основном 2,4-динитро-*м* ксилол и небольшое количество 2,5-динитро-*м*-ксилола Из 4-нитро-*м*-ксилола получается главным образом 2,4-динитро-*м*-ксилол, 4,6-динитро-*м*-ксилол и в небольшом количестве 4,5-динитро-*м*-ксилол; из 5-нитро-*м*-ксилола — 4,5-динитро-*м*-ксилол [13]

2-Нитро-*п*-ксилол дает главным образом 2,6-динитро-*п*-ксилол, 2,3-динитро-*п*-ксилол, а также небольшое количество 2,5-динитро-*п*-ксилола, 3-нитро-*о*-ксилол — 3,4-динитро-о-ксилол, 3,6-динитро-о-ксилол и 3,5- или 4,6-динитро-о-ксилол [13]; 4-нитро о-ксилол — 4,6-динитро-о-ксилол, 3,4-динитро-о-ксилол и 4,5-динитро-о-ксилол [15]

о- и *п* Нитроэтилбензолы дают практически только 2,4-диинитроэтилбензол, *м*-нитроэтилбензол обычно уже в условиях второй стадии окисляется [17].

Температуры плавления (°С) изомеров динитроксилолов и динитроэтилбензола приведены ниже:

2,4-Динитро-*м*-ксилол . . .	83	2,5-Динитро-*п*-ксилол . .	148
2,5-Диинитро-*м*-ксилол . . .	101	3,4-Диинитро-о-ксилол . .	82
4,6-Диинитро-*м*-ксилол . .	93	3,6-Динитро-*о*-ксилол . .	90
4,5-Диинитро-*м*-ксилол . . .	132	3,5 (или 4,6)-Динитро-*о*-ксилол	75—76
2,6-Диинитро-*п*-ксилол . . .	124	4,5-Динитро-*о*-ксилол . .	115
2,3-Динитро-*п*-ксилол . . .	93	2,4-Динитроэтилбензол	4

Триинитроксилол. При нитровании технического динитроксилола серно-азотной кислотной смесью образуется технический тринитроксилол: $C_6H_2(CH_3)_2(NO_2)_2 + HNO_3 \longrightarrow C_6H(CH_3)_2(NO_2)_3 + H_2O$

Как показал П. И. Сиднев, скорость этой реакции в гомогенных условиях достаточно велика и не уменьшается в гетерогенных условиях. Последнее объясняется тем, что в условиях нитрования получающийся тринитроксилол выделяется в виде твердого продукта и поэтому не растворяет динитроксилол (в противоположность тротилу, который в подобных условиях находится в жидком состоянии), а следовательно, и не снижает его концентрации.

Продукт нитрования технического динитроксилола представляет собой смесь изомеров.

2,4-Динитро-*м*-ксилол дает два изомера: в основном 2,4,6-тринитро-*м*-ксилол и очень небольшое количество 2,4,5-тринитро-*м*-ксилола, 2,5-динитро-*м*-ксилол — 2,4,5-тринитро-*м*-ксилол; 4,6-динитро-*м*-ксилол — в основном 2,4,6-тринитро-*м*-ксилол и очень небольшое количество 4,5,6-тринитро-*м*-ксилола, 4,5-динитро-*м*-ксилол — 4,5,6-тринитро-*м*-ксилол.

При нитровании чистого *м*-ксилола до тринитросоединения получается в основном изомер 2,4,6-тринитро-*м*-ксилол, содержащий лишь следы остальных изомеров [18]. Общий выход продукта составляет 88% от теоретического. Нитрование проходит легко и требует избытка азотной кислоты в 60%.

Все три изомера динитро-*п*-ксилола (2,6-, 2,3- и 2,5-) дают один 2,3,6(или 2,3,5)-тринитро-*п*-ксилол с выходом 62—63% от теоретического [12, 19]. Нитрование *п*-ксилола проходит труднее, чем *м*-ксилола.

При нитровании 3,4- и 3,6-динитро-*о*-ксилола образуется 3,4,6-тринитро-*о*-ксилол, при нитровании 4,5-динитро-*о*-ксилола — 3,4,5-тринитро-*о*-ксилол, а при нитровании 3,5- или 4,6-динитро-*о*-ксилола — 3,4,5- и 3,4,6-тринитро-*о*-ксилол [13, 19] *о*-Ксилол нитруется значительно труднее, чем *м*- и *п*-ксилол. При его нитровании до тринитросоединения получается масло, которое с трудом затвердевает при 15—18 °С. Выход тринитропродукта составляет около 54—55% от теоретического [19]

При нитровании этилбензола до тринитропроизводного образуется обычно один изомер — 2,4,6-тринитроэтилбензол Нитрование этилбензола в тех же условиях, что и ксилола, приводит к неполному превращению его в тринитросоединение. Продукт содержит значительное количество динитропроизводного и представляет собой маслянистое вещество, не затвердевающее даже при —20 °С [20] Выход этого продукта в пересчете на тринитросоединение составляет 66%. Из-за более длинной боковой цепи значительная часть этилбензола и его нитропроизводных в условиях нитрования окисляется до нитробензойных кислот [21]. Описана методика трехстадийного нитрования этилбензола, обеспечивающая выход тринитросоединения более 70% [22].

Физические свойства отдельных изомеров тринитроксилолов [3. 23] приведены в табл. 23.

Таблица 23

Физические свойстаа изомеров тринитроксилола и трииитроэтилбензола

Соединение	Температура плавления, °С	Внешний вид	Растворимость в 100 мл 95%-ного этилового спирта	
			при 15 °С	при 20 °С
2,4,6-Тринитро-*м*-ксилол	182	Белые кристаллы ромбической формы, плотность 1,65	0,024	0,039
2,4,5-Тринитро-*м*-ксилол	90	Триклинные кристаллы	—	1,88
4,5,6-Тринитро-*м*-ксилол	125	Моноклинные кристаллы	—	1,205
2,3,6-Тринитро-*п*-ксилол	140	Желтые иглы	0,325	—
3,4,6-Трииитро-*о*-ксилол	115	Бесцветные иглы	1,159	—
3,4,5-Тринитро-*о*-ксилол	72	Желтые иглы	0,874	—
2,4,6-Тринитроэтилбензол	37	Бесцветные иглы	—	—

Ниже приведена растворимость 2,4,6-тринитро-*м*-ксилола в некоторых органических растворителях (г/100 мл растворителя):

	При комнатной температуре	При температуре кипения
Бензол	0,5	7,5
Толуол	0,5	20,5
Этиловый спирт	0,05	0,55

Качество технического ксилила в первую очередь зависит от состава нитруемого ксилола Только *м*- и *п*-ксилолы дают высококачественный немаслянистый продукт [24]. Трипитропроизводные *м*- и *п*-ксилола образуют эвтектическую смесь состава 76% тринитропроизводных *п*-ксилола и 24% тринитропроизводных *м*-ксилола, плавящуюся при 126,5—127 °С.

Так как в техническом продукте всегда содержится больше мета-, чем пара-изомера, то обычно за счет этих двух изомеров получается тринитроксилол с температурой плавления 170—176 °С, что соответствует содержанию от 80 до 90% тринитро-*м*-ксилола и от 20 до 10% тринитро-*п*-ксилола.

Смеси нитропроизводных *о*-ксилола и этилбензола дают жидкий маслянистый продукт, от которого необходимо очищать твердый тринитроксилол.

Так как *м*-ксилол нитруется легче, чем другие изомеры, то была предпринята попытка создать такие условия нитрования, чтобы пронитровать его до мононитроксилола, не нитруя другие изомеры, и затем уже произвести отгонку непронитрованных составных частей от мононитроксилола. Однако оказалось, что пронитровать

м-ксилол до мононитроксилола, не нитруя других изомеров, невозможно

В промышленности нитруют технический ксилол до тринитроксилола и уже затем отделяют жидкие маслянистые продукты от основного продукта. Выделенные жидкие маслянистые продукты называют ксилиловым маслом. Отделение основной части масла от продукта проводится при обработке его горячей водой на центрифуге, а оставшееся масло удаляется при обработке продукта растворителем (экстракция).

Очищенный от масла технический ксилил представляет собой мелкокристаллическое вещество белого или слегка желтоватого цвета. Температура затвердевания очищенного продукта 170—176 °С, плотность 1,65, гравиметрическая плотность 0,8. Ксилил практически не растворяется в воде, плохо растворяется в спирте и спирто-бензольной смеси:

Объемное соотношение этилового спирта и бензола в смеси	0,5 : 1	1 : 1	1,5 . 1	2,0 : 1
Растворимость в спирто-бензольной смеси, г/100 мл растворителя				
при 8 °С	—	0,32	0,24	—
при 20 °С	0 71	0,45	0,29	0,2

Сравнительно хорошо он растворяется в бензоле и ацетоне. 2,4,6-Тринитро-*м*-ксилол образует эвтектические смеси с углеводородами и их нитропроизводными (табл. 24).

Таблица 24

Эвтектические смеси 2,4,6-тринитро-*м*-ксилола

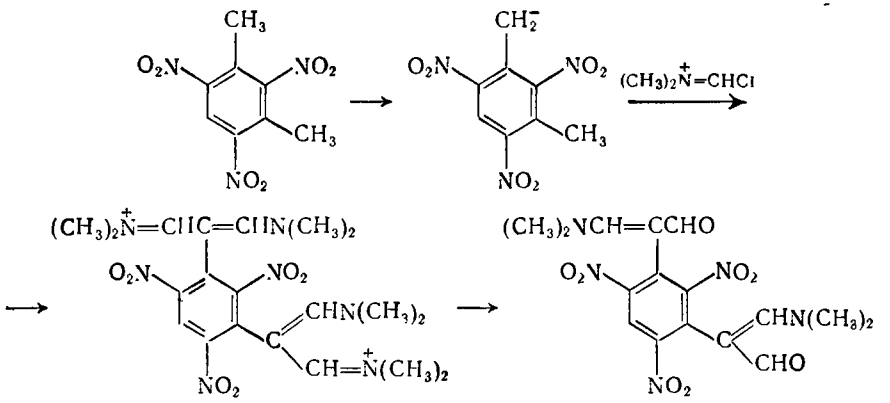
Второй компонент	Содержание тринитроксилола вес %	Температура плавления, °С	Литература
Антрацен	64,4	151,2	[26]
м-Динитробензол	17,8	76,4	[26]
2,4-Динитротолуол	6,0	67,7	[27]
Нафталин	7,6	76,0	[26]
п-Нитротолуол	2,0	50,5	[27]
Пикрамид	23,5	110,8	[26]
Пикриновая кислота	21,7	105,8	[26]
Пикрилхлорид	12,8	73,8	[26]
Тетрил	23,5	110,8	[26]
1,2,3-Тринитробензол	16,4	104,6	[26]
2,4,6-Тринитро-*м*-крезол	17,2	84,8	[26]
Тринитрорезорцин	37,5	141,3	[26]
2,4,6-Тринитротолуол	5,0	74,0	[28]

2,4,6-Тринитро-*м*-ксилол при 100 °С начинает сублимироваться, при 150—170 °С он может быть очищен сублимацией [25]. 2,4,6-Тринитро-*м*-ксилол образует продукты присоединения легче, чем тротил. Вместе с тем, в противоположность тротилу, а также тринитро-

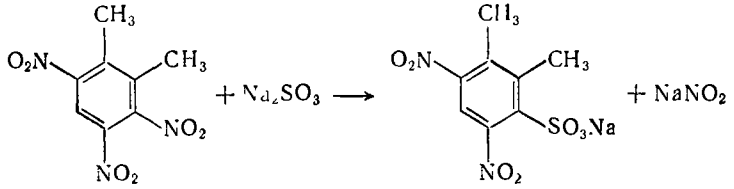
бензолу, он не дает продуктов присоединения с аценафтеном, фенантреном [26]. Ксилил — вещество инертное и с металлами не взаимодействует. Подобно тротилу, со спиртовыми щелочами он дает металлические производные, имеющие температуру вспышки в пределах 142—145 °С и чувствительность к удару, близкую к таковой для азида свинца. По этой причине в производстве ксилила щелочные промывки его не допускаются.

Ксилил не образует солей в аммиачно-спиртовом растворе и не взаимодействует с газообразным аммиаком [28, 29], тогда как тротил в этих условиях образует опасные в обращении соединения. Это свойство позволяет особенно рекомендовать ксилил для производства аммонитов. Однако наличие влаги, а также низкая температура способствуют началу реакции между ксилилом и аммиаком. С едкими и углекислыми щелочами ксилил образует металлические производные, обладающие большей чувствительностью, чем чистый ксилил.

Реакционная способность метильных групп ксилила, благодаря активации их нитрогруппами, достаточно высока. Они довольно активно (сразу по обеим CH_3-группам) вступает в реакцию Вильсмайера — Хаака по схеме [30]:



Водный раствор сульфита натрия не действует на тринитро-*м*-ксилол, но с другими тринитропроизводными ксилола образует растворимые сульфосоли:



Однако очистка ксилила водным раствором сульфита натрия, несмотря на значительные потери ксилила, не дает возможности получить совершенно немаслянистый продукт, так как сульфит натрия не действует на нитропроизводные этилбензола.

Обработка технического ксилила 5%-ным раствором сульфита натрии при 60 °С в течение 3 ч приводит к повышению температуры затвердевания с 162—163 до 168 °С Обработка 7—9%-ным раствором сульфита при 70 °С в течение 4 ч дает продукт с температурой затвердевания 174,6 °С, но потери при этом достигают 24%.

По отношению к нагреванию ксилил обладает очень высокой стойкостью и, несмотря на невысокую температуру плавления (170—180 °С), плавится без разложения. Температура вспышки его около 330 °С.

Ксилил по сравнению с тротилом обладает несколько большей чувствительностью к удару и меньшей восприимчивостью к детонации (предельный инициирующий заряд гремучей ртути для прессованного ксилила около 0,62 г, тогда как для тротила 0,38 г). Очищенный от маслянистых примесей ксилил дает расширение в бомбе Трауцля 270 мл, бризантность по Гессу 10 мм, скорость детонации 6600 м/с (при $\rho = 1{,}51$). Таким образом, по взрывчатым свойствам ксилил уступает тротилу. Каст [31] считает, что мощность ксилила равна мощности динитробензола. Теплота образования 2,4,6-тринитро-*м*-ксилола 18,3 ккал/моль.

Ксилил применяется для снаряжения боеприпасов в сплавах с тротилом и в смесях с аммиачной селитрой, а также в чистом виде. Состав из 50% NH_4NO_3, 37,5% тротила и 12,5% ксилила идет для снаряжения снарядов, а состав из 82% NH_4NO_3 и 18% ксилила — для снаряжения мин и ручных гранат. Состав 88% NH_4NO_3 и 12% ксилила используется для подземных работ.

Ксилиловое масло, являющееся отходом производства ксилила, применяют в качестве пластификатора при изготовлении пороха и как составную часть динамитов.

Технология производства тринитроксилола

Сведения по современному состоянию технологии производства тринитроксилола в литературе отсутствуют, возможно, по той причине, что продукт имеет второстепенное значение и совершенствованием способа его производства не занимаются. Поэтому нам придется ограничиться описанием старых методов производства ксилила, применявшихся до и во время второй мировой войны.

Ксилол нитруется легче, чем толуол, благодаря наличию в нем двух метильных групп, но одновременно также легче окисляется и осмоляется. Интенсивность окислительных процессов увеличивается и за счет присутствия в техническом ксилоле этилбензола (последний окисляется легче, чем ксилол). Ксилол нитруют до тринитроксилола в одну, две и три стадии [32].

Способ нитрования ксилола в одну стадию, разработанный А. А Солоиной, был принят в России во время первой мировой войны на трех заводах. По этому методу ксилол нитровали путем постепенного слива его в кислотную смесь (ее состав 79% H_2SO_4, 18% HNO_3 и 3% H_2O) при 35 °С. Избыток азотной кислоты составлял 45% от теоретического По окончании слива давали выдержку при 105 °С в течение 1 ч. Затем ксилил отжимали от отработанной

кислоты на вакуум-воронке и передавали в промывной чан, где отмывали от кислоты. Промытый ксилил отжимали на центрифуге и отправляли на сушку. Полученный продукт имел температуру затвердевания 163—165 °С [3].

Недостатком одностадийного способа является большой расход кислот и низкое качество ксилила. Некоторое преимущество его — простота аппаратурного оформления.

Более экономичен двухстадийный способ, по которому ксилол вначале нитруют до мононитроксилола, а затем до тринитроксилола. Двухстадийный способ был внедрен в заводскую практику в несколько ином варианте: в первой стадии ксилол нитруют до динитроксилола и во второй получают тринитроксилол. При таком проведении нитрования вся отработанная кислота используется для первой стадии, кислотооборот замкнут, что сокращает расход кислот.

Трехстадийный способ дает еще большую экономию кислот, чем двухстадийный, но при этом способе усложняется технологический процесс [24].

Схема получения двухстадийным методом показана на рис. 70.

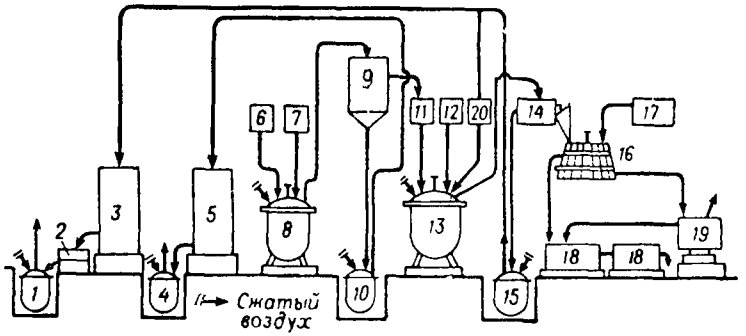


Рис. 70. Схема получения ксилила.

1, 4, 10, 15 — подъемник, *2, 14* — вакуум-воронка, *3, 5* — отстойная колонна; *6, 7, 11, 12, 17, 20* — мерник, *8, 13* — нитратор; *9* — сепаратор; *16* — декантер, *18* — ловушки; *19* — центрифуга

В нитратор *8* из мерника *6* заливают кислотную смесь и затем постепенно из мерника *7* приливают ксилол. По окончании нитрования нитромассу с помощью сжатого воздуха передавливают в сепаратор *9*, где происходит отделение расплавленного динитроксилола от отработанной кислоты. После сепарации расплавленный динитроксилол спускают в мерник *11*, а отработанную кислоту — в подъемник *10*, откуда сжатым воздухом передают в отстойную колонну *5*. После отстоя отработанную кислоту подъемником *4* передают на денитрацию.

Вторую стадию нитрования ведут следующим образом. В нитратор *13* загружают из мерника *20* отработанную кислоту, а из мерника *12* — кислотную смесь и затем ведут нитрование путем медленного слива в аппарат расплавленного динитроксилола. По окончании процесса нитромассу (при работающей мешалке) сжатым воздухом передают на вакуум-воронку *14*. Отработанную кислоту собирают в приемнике *15*, который по мере надобности работает то как вакуум-сборник, то как подъемник. Из приемника *15* отработанную кислоту передавливают частично в мерник *20* и остальной

ное количество — в отстойную колонну *3*. После отстоя кислоту фильтруют через воронку *2*, передают в подъемник *1*, который, так же как и *15*, работает как вакуум-сборник или как подъемник. Вторую отработанную кислоту из подъемника *1* сжатым воздухом передают в мастерскую смешения кислот для составления первой кислотной смеси.

Отжатый от кислот ксилил переносят в промывной чан *16*. Промывку проводят вначале холодной, а затем горячей водой, подаваемой из мерника *17*. Промывную воду после каждой промывки отстаивают, сливают в систему ловушек *18* и оттуда — в канализацию. По окончании промывки ксилил вместе с последней промывной водой при работающей мешалке спускают на центрифугу *19*, где отжимают воду, и продукт некоторое время еще обрабатывают горячей водой и паром для удаления основной части ксилилового масла. Ксилиловое масло уходит вместе с промывной водой в ловушки и скапливается в них на дне. Промытый от кислот и отжатый от воды ксилил разгружают из центрифуги в деревянные ящики и на вагонетке отвозят на окончательную очистку от масла.

В первой стадии нитрования применяется кислотная смесь, приготовленная из азотной кислоты и второй отработанной кислоты, имеющая состав: 61—62% H_2SO_4, 18% HNO_3, 3% N_2O_3, 4% нитропродукта и 12—13% H_2O. Количество смеси на нитрование берут из расчета 10% избытка азотной кислоты.

Ксилол приливают к кислотной смеси при постепенном подъеме температуры до 50 °С в течение 2 ч, и затем нитромассу выдерживают полчаса при 80 °С. По окончании процесса нитропродукт должен иметь плотность 1,3 и температуру затвердевания в пределах 18—33 °С. Выход составляет 96—98% от теоретического.

Кислотная смесь для второй стадии имеет состав 86% H_2SO_4 и 14% HNO_3. Количество смеси берут из расчета 50% избытка HNO_3. Для увеличения модуля ванны добавляют отработанную кислоту в количестве 1 вес. ч. на 1 вес. ч. динитроксилола. Динитроксилол в кислотную смесь сливают при постепенном подъеме температуры от 70 до 80 °С в течение 2 ч. Затем нитромассу выдерживают при 120 °С в течение 1 ч и по окончании процесса охлаждают до 25—30 °С. Если подавать массу на вакуум-фильтр неохлажденной, то из отработанной кислоты при охлаждении в порах керамиковых плит выделится растворенное масло, которое быстро забьет поры фильтра.

Качество ксилила в значительной степени зависит от условий проведения процесса нитрования. При нарушении режима нитрования ксилил получается в виде очень мелких кристаллов, что затрудняет его дальнейшую обработку и особенно фильтрование, так как поры фильтра быстро забиваются. Нитрование крепкими кислотными смесями при 50—75 °С и выдержка при 120 °С обеспечивает образование более крупных кристаллов. Температуру перед выдержкой следует повышать очень осторожно, так как с увеличением температуры резко усиливается окисление нитропроизводных

о- и *п*-ксилола, а также этилбензола, что сопровождается обильным выделением окислов азота. Выделение газа вызывает вспенивание содержимого нитратора, что может привести к переполнению аппарата. С этим явлением борются энергичным перемешиванием и охлаждением. Вследствие окисления примесей качество ксилила несколько улучшается.

В результате нитрования получается ксилил с температурой затвердевания около 155—162 °С, непригодный к использованию для военных целей и подлежащий очистке. Такой ксилил представляет собой полутвердую массу и содержит около 28—30% жидких нитропроизводных (нитропроизводные *о*-ксилола, этилбензола и продукты низших степеней нитрования *п*- и *м*-ксилола). Маслянистые примеси в ксилиле уменьшают восприимчивость его к детонации. Кроме того, во время первой мировой войны из снарядов, снаряженных сплавом тротила с ксилилом, при хранении вытекала маслянистая жидкость, что приводило к нарушению физической структуры заряда [3]

Во Франции для очистки ксилила от масла его промывали пятикратным количеством холодного спирта. При этом благодаря значительно меньшей растворимости в спирте тринитропроизводных *м*-ксилола последний получался почти чистым, выход около 75%. Этот способ вследствие большого расхода спирта (значительные потери его при промывке и регенерации) является нерентабельным.

В качестве растворителя для масла при промывке ксилила были испытаны первая отработанная кислота и смесь бензина с бензолом. Использование первой отработанной кислоты для этой цели затрудняет ее денитрацию и приводит к потере жидких нитропроизводных. Использование смеси бензина с бензолом является малорентабельным. Стоимость очистки увеличивается за счет потерь растворителей при промывке и регенерации. Работа с этими растворителями неудобна из-за их токсичности и огнеопасности.

Наиболее целесообразный метод удаления масла из ксилила — промывка его горячей водой на центрифуге, где удаляется значительное количество маслянистых примесей (метод предложен П.И. Сидневым). Поступающий на промывку ксилил содержит 28—32% масла, а после промывки 15—18% масла и имеет температуру затвердевания 165—168 °С. Оставшееся масло удаляют экстрагированием ксилолом. Схема обезмасливания промытого на центрифуге ксилола показана на рис. 71.

В экстрактор *1* из мерника *2* загружают ксилол и при работающей мешалке порциями через люк вручную загружают ксилил. По окончании экстрагирования (1—1,5 ч) дают смеси отстояться и ксилол, насыщенный ксилиловым маслом, передавливают сжатым азотом в сборник маслянистого ксилола *4*.

После удаления основной массы ксилола в экстрактор из мерника *3* наливают воду и при работающей мешалке всю массу спускают на центрифугу *5*, где ксилил отжимают от воды и остатков ксилола. На центрифуге ксилил промывают теплой водой до пол-

ного удаления маточного ксилола (промывная вода становится прозрачной).

Вода с центрифуги, содержащая ксилол, стекает в приемный бачок *6*, откуда поступает во флорентийский сосуд *7*, в котором происходит отделение воды от ксилола. Вода поступает через ловушки в канализацию, а ксилол — в приемник *8*, а оттуда — в основной сборник *4*.

Ксилол можно полностью отделить от ксилила на центрифуге, но в этом случае имеют место большие потери его за счет испарения.

Обезмасленный ксилил, содержащий лишь 2,5—3,5% масла, отвозят в деревянных ящиках на вагонетках в сушилку. Такой продукт имеет температуру затвердевания 173—175 °С.

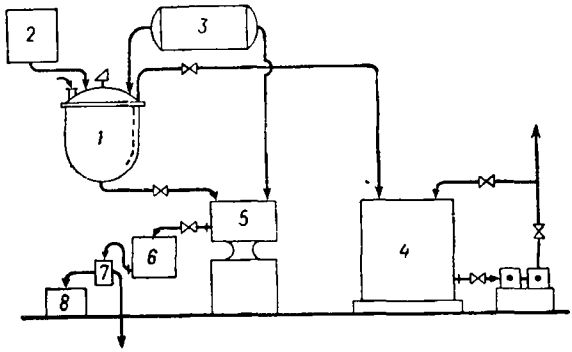


Рис. 71. Схема очистки ксилила:
1 — экстрактор; *2*, *3* — мерник, *4* — сборник, *5* — центрифуга, *6*, *8* — приемник; *7* — флорентийский сосуд.

При экстракции на 1 вес. ч ксилила используют 0,6—0,75 вес ч. ксилола В результате полученный маточный ксилол содержит 17—25% маслянистых примесей и имеет плотность 0,96—0,98. Маточный ксилол направляют на нитрование. Таким образом, использование ксилола как растворителя для очистки ксилила имеет то преимущество, что маточный растворитель не требует регенерации.

В поступающем на экстракцию ксилиле не накапливается больше 16 - 18% масла потому, что все избыточное масло уходит вместе с водами при промывке ксилила на центрифугах

Сушку ксилила производят в тоннельной сушилке воздухом, нагретым до 70—72 °С, в течение 12 ч. Перед сушкой ксилил протирают через сито № 10.

Выход чистого ксилила 48—49% от теоретического.

Для получения тринитроксилола может быть использован и нефтяной пиролизный ксилол Технологический процесс при этом отличается тем, что количество азотной кислоты на нитрование, а также количество нитросмеси рассчитывают не на весь исходный продукт, а только на его ароматическую часть Избыток азотной кислоты по стадиям тот же.

При нитровании нефтяного пиролизного ксилола вследствие наличия в нем бензина возникает некоторая опасность в пожарном отношении, особенно во второй стадии, где поддерживается более высокая температура Однако благодаря тому, что основная масса бензинов удаляется с парами в первой стадии, степень пожароопасности во второй стадии не так уж велика.

Ксилил, полученный из нефтяного пиролизного ксилола, содержит значительно больше масла, чем полученный из каменноугольного ксилола. Чтобы избавиться частично от масла, вторую отработанную кислоту разбавляют первой отработанной кислотой до содержания 83% серной кислоты При этом выделяется 0,11 вес ч масла на 1 вес ч исходного ксилола Разбавленной отработанной кислоте дают отстояться от масла, затем отделяют путем сепарации и целиком передают на составление первой нитросмеси.

При нитровании нефтяного ксилола было применено отделение динитроксилола от бензинов путем растворения динитроксилола в 98%-ной серной кислоте и последующей сепарации Динитроксилол, растворенный в серной кислоте, нитруют Вторую отработанную кислоту, прежде чем подать на приготовление нитросмеси для первой стадии, разбавляют первой отработанной кислотой для частичного выделения растворенного ксилилового масла.

ЛИТЕРАТУРА

1 Bussenius, Eisenstück, Ann der Chem, **113**, 151 (1860)
2 Beilstein F K, Luhmann E., Ann der Chem, **144**, 274 (1867).
3 Горст А Г, Химия и технология нитросоединений, Оборонгиз, 1940.
4. Noelting E, Forel S, Ber, **18**, 2670 (1885)
5. Blanksmos J J., Rec. trav. chim., **21**, 256, 336 (1902); **25**, 165 (1906); **27**, 98 (1909)
6 Marqueyrol M, Loriette P, см Desvergnes L, Chim. et ind., **25**, 507 (1931), **26**, 278, 527 (1932)
7 Кижнер Н М, Вендельштейн Г Г, Ж, **62**, 1 (1925).
8. Справочник по производству взрывчатых веществ, под ред Н Н. Ушакова, Госхимиздат, 1934, стр 86, 113.
9. Fischer O, Z Elektrochem., **16**, 161 (1910)
10. Pattinson H, Sommerville J Chem Soc (London), **125**, 2488 (1925).
11. Кижнер Н М, Красова В М, ЖОХ, **6**, 749 (1936)
12 Kobe K A, Brenneske H. M, Ind Eng Chem, **46**, 728 (1954).
13 Crosseley A W, Renouft N., J Chem Soc (London), **95**, 215 (1909); Лейтман Я И, ЖПХ, **44**, № 10, 2263 (1971)
14 Schultz G, Flaschlander J, J. prakt Chem., **66**, 159 (1902).
15. Noelting E, Thesmar G, Ber, **35**, 631 (1902).
16 Владырчик О С и др, ЖПХ, **32**, 2744 (1959).
17 Weisweiller G, Monatsh, **21**, 39 (1900).
18. Lecorche H, Aubertein P, C A, 919a (1952).
19. Marqueyrol M., Loriette P, Mém poudres, **18**, 46 (1921); Bull., (4)**27**, 424 (1920).
20 Schultz G, Ber, **42**, 2523 (1909)
21 Долгов Б. И, Кучумова Н А, ЖОХ, **20**, 445 (1950).
22 Desseigne G, Mém poudres, **46—47**, 15 (1966)
23 Urbanski T, Chemistry and Technology of Explosives, v. I, Warszawa, 1964
24 Marshall J, Ind Eng Chem, **12**, 248 (1920)
25 Prentiss F L, Army Ordnance, **4**, 117, 184, 242 (1923).
26 Ефремов Н Н, Тихомирова А, Изв ИФХА АН СССР, **4**, 65 (1928)
27 Bell J. M, Sawyer J P., Ind Eng Chem, **11**, 1025 (1919)
28. Горст А Г., Пороха и взрывчатые вещества, Оборонгиз, 1949, стр 111.
29. Стефанович И В, Металлические производные ароматических полинитросоединений, Л, ВТА, 1928 Kozezynski A. C, II, 2009 (1908), Вестник Краковской Акад. Наук, **1908**, 633.

30 Збарский В Л., Борисенко А. А, Орлова Е Ю, Ж орг хим, 6, 520 (1970)
31. Kast H, Spreng- und Zundstoffe, Braunschweig, 1921, цит. по [12]
32 Takenaka T., Isobe K, Mitsui S., J Ind. Expl Soc. Japan, 29, № 5, 369 (1968)

ДИНИТРОНАФТАЛИН И ДРУГИЕ НИТРОПРОИЗВОДНЫЕ НАФТАЛИНА

Нитропроизводные нафталина и, в частности, технический динитронафталин (смесь изомеров 1,5- и 1,8-), применяемые для снаряжения боеприпасов, значительно уступают по своей силе нитропроизводным толуола Тем не менее производство динитронафталина как взрывчатого вещества достаточно обоснованно, так как в военное время позволяет использовать дополнительный источник сырья — нафталин.

Вследствие низких взрывчатых свойств (скорость детонации 1150 м/с, расширение в бомбе Трауцля 100 мл, обжатие свинцового цилиндрика 4 мм) и малой восприимчивости к детонации динитронафталин в качестве самостоятельного взрывчатого вещества не применяют. Он находит широкое применение в качестве горючего компонента во взрывчатых смесях, используемых в военной технике и при горнорудных взрывных работах.

Так, динафталит, содержащий 12% динитронафталина и 88% аммиачной селитры, применялся для снаряжения артиллерийских снарядов и мин некоторых калибров. Смесь, состоящая из 20% динитронафталина и 80% тротила, шла на снаряжение авиабомб. Зерненый динафталин № 1, содержащий 18% динитронафталина и 88% аммиачной селитры, используется как влагоустойчивое ВВ при подземных взрывных работах, не опасных по газу и пыли. Динафталит дает расширение в бомбе Трауцля 360 мл и бризантность 14—17 мм, что позволяет считать его хорошим аммиачно-селитренным взрывчатым веществом.

Химия процессов получения, свойстеа и области применения нитропроизводных нафталина

Нитронафталины образуются при нитровании нафталина. Обычно получается смесь различных изомеров, число которых увеличивается с повышением степени нитрования. Практически возможная предельная степень нитрования нафталина серноазотными смесями соответствует получению тетранитронафталина. Косвенным путем получены пента- и гексанитронафталин.

Нафталин в сравнительно большом количестве содержится в каменноугольной смоле (10—11%)*, особенно в среднем и тяжелом маслах, а также в продуктах пиролиза нефти, откуда он извлекается при охлаждении тяжелых пирогенетических масел. Выделенный

* Выход смолы при коксовании донецких углей 2—3% от загружаемого угля. Такая смола содержит до 12,4% нафталина [1].

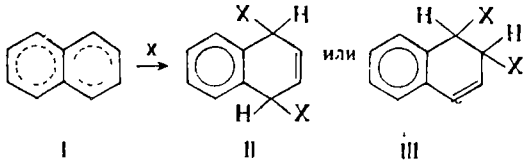
нафталин подвергается очистке щелочью и серной кислотой, а затем перегонке или сублимации.

Нафталин легко возгоняется, он летуч с водяным паром. Кристаллизуется нафталин в виде белых блестящих пластинок, плавящихся при 80 °С, кипит при 218 °С, плотность $\rho_4^{25} = 1{,}1517$, $\rho_1^{80} = 0{,}9790$, скрытая теплота плавления 34,39 ккал/кг. Нафталин слаборастворим в воде (в 100 г воды при 25 °С растворяется 0,003 г), хорошо растворим в горячем спирте, эфире, бензоле и ацетоне.

При замещении нафталин может дать два монозамещенных продукта (α или β), десять дизамещенных, четырнадцать пента-, десять гекса-, два гепта- и одно октазамещенное производное.

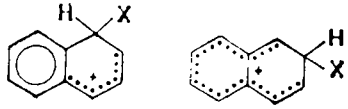
Молекула нафталина имеет десять π-электронов, которые распределены симметрично между обоими ядрами

Энергия сопряжения нафталина 61 ккал/моль — значительно меньше, чем удвоенная энергия сопряжения бензола (36 ккал/моль) Это объясняет менее ароматический характер нафталина по сравнению с бензолом. В результате реакции присоединения ароматическое состояние нарушается только в одном из ядер, причем второе ядро приобретает секстет π-электронов (как у бензола). Поэтому при переходе от соединения (I) к (II) или (III) расход энергии составляет всего 61 — 36 = 25 ккал/моль (по сравнению с 32,5 ккал/моль у бензола)



I II III

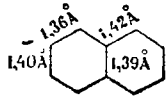
Этим легко объясняется повышенная реакционная способность α-положений нафталина Если принять, что промежуточные комплексы (IV) и (V) аналогичны комплексам бензола, то легко увидеть, что комплекс (IV) содержит истинное бензольное ядро и поэтому, устойчивее, чем комплекс (V), обладающий орто-хиноидным строением



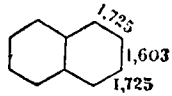
IV V

Опыт показывает, что в реакциях замещения, которые можно осуществить в оба положения, энергия активации при замещении в β положение на 3—4 ккал/моль больше чем при замещении в α положение

Рентгеноструктурным анализом установлено, что молекула нафталина плоская, однако связи ядра, хотя и находятся в пределах ароматических расстояний, не равны друг другу, причем наиболее короткими являются связи α — β.



Кратность связей, вычисленная по методу молекулярных орбиталей, в молекуле нафталина следующая:



К нафталину предъявляют следующие требования: температура кристаллизации 79,8 °С, содержание золы 0,003—0,006%. Степень очистки определяется также по окраске, вызываемой серной кислотой.

Нафталин широко применяется для получения фталевого ангидрида, синтеза красителей, пластических масс и пр

Жидкие продукты гидрирования нафталина — тетралин и декалин — являются техническими растворителями и, кроме того, употребляются как топливо для двигателей

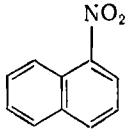
Нафталин производится в больших количествах во всех странах. В США [2] открытие метода каталитического окисления сырого нафталина воздухом во фталевый ангидрид резко повысило спрос на нафталин. Фталевый ангидрид стали применять для получения синтетических смол, дибутилфталата, антрахинона, бензойной кислоты и т. д

В Англии [3] в 1943 г выработка каменноугольного нафталина равнялась 80 000 т Германия в довоенные годы производила нафталина свыше 40 000 т в год

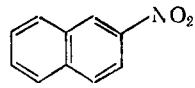
Мононитронафталин. Образуется при нитровании нафталина азотной кислотой или серно-азотной кислотной смесью.

$$C_{10}H_3 + HNO_3 \longrightarrow C_{10}H_7NO_2 + H_2O$$

Продукт нитрования — α-изомер (I) — содержит следы β-изомера (II)



I



II

и продукты окисления: нитробензойные $C_6H_4(NO_2)COOH$ и нитрофталевые $C_6H_3(NO_2)(COOH)_2$ кислоты, а также нитронафтолы $C_{10}H_5(NO_2)_2OH$

В определенных условиях нитрования (повышенная температура и концентрированная кислотная смесь) выход побочных продуктов увеличивается. Так, в техническом нитронафталине найдено 4,5% β-нитронафталина и до 3,0% 2,4-динитро-1-нафтола [4].

В работе [5] установлено, что температура мало влияет на соотношение α- и β-изомеров Содержание последнего можно снизить до 2,5%, если нитрование осуществлять малоактивными агентами (53%-ной азотной кислотой).

Технический нитронафталин имеет температуру затвердевания 51—54 °С. Температура затвердевания α-нитронафталина 61,5 °С и β-нитронафталина 79 °С. В работе [6] даны электронные спектры и строение α- и β-нитронафталинов.

α-Нитронафталин кристаллизуется в виде желтых блестящих кристаллов, плотность его 1,33. Он нерастворим в воде, хорошо растворяется в спирте, эфире, бензоле, хлороформе и уксусной кислоте В отличие от ди- и тринитронафталинов мононитронафталин хорошо растворяется в сероуглероде.

Растворимость мононитронафталина в серной и азотной кислотах приведена в табл. 25.

Таблица 25

Растворимость мононитронафталина в азотной и серной кислотах

Азотная кислота			Серная кислота		
концентрация кислоты, %	температура, °С	растворимость, %	концентрация кислоты, %	температура, °С	растворимость, %
50	41,0	0,38	50	39	0,14
	64,5	0,75		58,5	0,22
	84,0	1,12		70,5	0,29
60	21,5	0,36	60	37,5	0,13
	35,0	0,72		55,5	0,20
70	14,0	0,28		66,5	0,27
	23,0	0,42	70	21,0	0,06
	32,0	0,56		32,0	0,12
80	24,0	0,81		46,0	0,19
				53,5	0,25
				58,5	0,31

α-Нитронафталин образует с нафталином эвтектическую смесь (содержащую 26,5% нафталина), плавящуюся при 36,7 °С. С рядом соединений пикриновой кислотой, тринитротолуолом, нитроманнитом — он дает молекулярные соединения. α-Нитронафталин легко окисляется бихроматом в растворе уксусной кислоты в нитрофталевую кислоту. Слабые растворы щелочи на холоду не действуют на α-нитронафталин, и лишь при нагревании с концентрированными растворами происходит окисление с образованием оксипроизводных нафталина.

При действии на α-нитронафталин бисульфита натрия получается 1-аминонафталин-4-сульфоновая кислота.

Нафталин легко вступает в реакцию даже при низких температурах с окислами азота [7], нитрозилсерной кислотой [8, 9], растворами щелочей и азотнокислых солей в серной кислоте [10], образуя мононитронафталин.

Известен еще ряд работ по нитрованию нафталина [11—13], например по нитрованию слабой азотной кислотой при пропускании электрического тока, которые в настоящее время представляют интерес лишь с научно-исторической точки зрения Отметим лишь исследования Оддо [14] по уточнению механизма нитрования нафталина слабой азотной кислотой с последующим прибавлением серной кислоты. Автор пришел к выводу, что полученные им при нитровании маслянистые продукты являются комплексными соединениями азотной кислоты и нафталина. Однако Титов [15] доказал, что полученный Оддо комплекс является раствором азотной кислоты и мононитронафталина. Патаром [16] иссле-

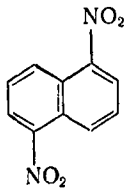
довано влияние на степень нитрования нафталина состава кислотных смесей, способа введения реагентов и продолжительности процесса

Александров и Штамм [17] установили, что нафталин с разбавленной серно-азотной смесью, не содержащей окислов азота, реагирует не сразу, а требуется некоторый индукционный период. Титов, наблюдавший то же самое при нитровании нафталина слабой азотной кислотой [15], считает, что слабая азотная кислота нитрует лишь посредством окислов азота, на образование которых требуется индукционный период. В присутствии окислов азота реакция начинается сразу

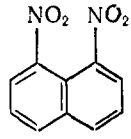
Нитрование нафталина в присутствии азотнокислой ртути приводит к образованию нитронафтолов [18].

Мононитронафталин в качестве самостоятельного продукта имеет очень ограниченное применение. В 1943 г. в Германии его применяли в бездымных низкокалорийных порохах (в количестве 6%, взамен дефицитных производных карбамидного и уретанового ряда).

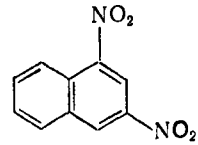
Динитронафталин. Технический динитронафталин получается обычно нитрованием мононитронафталина серно-азотными кислотными смесями или азотной кислотой. Продукт нитрования состоит в основном из изомеров 1,5(или α)- и 1,8(или β)- с небольшой примесью изомера 1,3(или γ)-:



α-изомер



β-изомер



γ изомер

Изомеры α- и β-получаются в соотношении 40 : 60.

В техническом продукте также обычно содержится тринитронафталин, мононитронафталин и нитронафтолы. Например, при нитровании мононитронафталина серно-азотной кислотной смесью получается продукт состава (%) [19]:

1,8-Динитронафталин	55,6
1,5- и 1,3-Динитронафталин	32,6
α-Нитронафталин	6,34
1,4,5- и 1,3,8-Тринитронафталин	4,23
Нитронафтолы (главным образом 2,4-)	1,2

На изомерный состав динитронафталинов влияет температура нитрования. Низкая температура способствует преимущественному образованию изомера 1,5-динитронафталина. Так, нитрование при —(50—60)°С приводит к получению почти чистого 1,5-динитронафталина с небольшой примесью 1,8-изомера [20].

Ниже приведены температуры плавления и форма кристаллов изомеров динитронафталина:

Изомер	1,5-	1,8-	1,3-
Температура плавления, °С	217	173,5	144
Форма кристаллов	Желтые иглы моноклинной системы	Желтые ромбические пластинки	Светло-желтые иглы

В работах [21—23] даны рентгенографические исследования 1,8-динитронафталина, в работе [24] сделана попытка провести количественный анализ смесей 1,5- и 1,8-динитронафталина методом измерения интенсивности дифракций

Исследование электронных спектров 1,8-динитронафталина [16] показало, что угол поворота нитрогрупп относительно плоскости нафталинового ядра составляет 60—70°

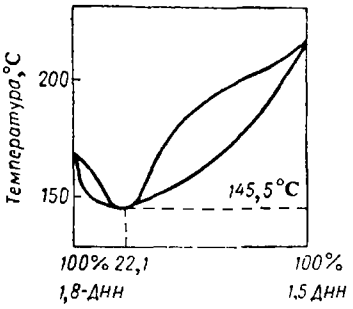


Рис. 72. Диаграмма плавкости системы 1,5—1,8-динитронафталин (ДНН).

Технический продукт представляет собой твердые гранулы, чешуйки или светло-желтые кристаллы (в зависимости от способа нитрования и сушки) и имеет температуру плавления 150—160 °С

Температуры сплавов изомерных динитронафталинов, которые могут быть использованы для термического анализа, приведены на рис 72 [25] В табл 26 даны составы эвтектических смесей 1,5 и 1,8 динитронафталинов с различными соединениями [26]

В табл. 27 приведена растворимость 1,5- и 1,8-динитронафталина в некоторых растворителях

Таблица 26

Эвтектические смеси динитронафталинов (ДНН) [26, 27]

Второй компонент	Содержание ДНН вес. %	Температура плавления, °С
1,5-Динитронафталин		
α-Нитронафталин	8	54,5
Пикриновая кислота	10	113,6
1,3,5-Тринитронафталин	10	101
1,3,8-Тринитронафталин	27	165
1,8-Динитронафталин		
α-Нитронафталин	6	44
Пикриновая кислота	43	93
1,3,5-Тринитронафталин	22	88
1,3,8-Тринитронафталин	52	135

1,5-Динитронафталин в обычных органических растворителях растворяется хуже, чем 1,8-динитронафталин; этим пользуются при разделении изомеров. Аналитически 1,5-динитронафталин может быть определен в присутствии 1,8-изомера бумажной хроматографией [28].

В табл. 28 приведена растворимость динитронафталина в азотной и серной кислотах.

Таблица 27

Растворимость динитронафталинов

Растворитель	Температура раствора, °С	Растворимость %	
		1,8-динитронафталина	1,5 динитронафталина
Дихлорэтан	19	2,08	0,45
65% HNO_3	19	0,02	0,01
Хлороформ	19	1,37	2,01
Ацетон	19	6,59	0,59
	При кипении	15,98	2,3
Бензол	19	2,01	0,5
	При кипении	7,44	3,88
Этиловый спирт (95%)	19	0,06	0,06
Уксусная кислота	При кипении	2,06	0,43
Сероуглерод	То же	—	Нерастворим
Этиловый спирт абсолютный	22	0,37	0,16
Бензин	50	0,06	0,02
Вода	При кипении	0,07	Нерастворим
Пиридин	20	—	0,8
	При кипении	—	9,1

Таблица 28

Растворимость динитронафталина в азотной и серной кислотах (%)

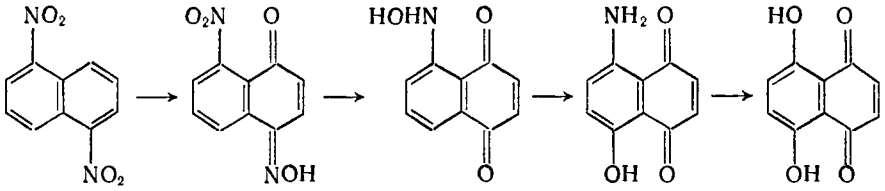
Температура °С	Азотная кислота				Серная кислота (90%)
	60%	70%	80%	90%	
15,5	—	0,09	0,82	—	—
25,5	0,07	0,14	1,09	13,1	0,05
31,5	—	0,21	1,87	15,05	—
42	—	0,35	—	—	—
48	0,14	0,42	—	—	0,22
55	0,23	0,49	—	—	—
61,5	0,29	0,59	—	—	—
67,5	0,44	—	—	—	—

Плотность технического динитронафталина при 20 °С 1,50, гравиметрическая плотность 0,9 г/см^3.

При медленном нагревании до 318 °С динитронафталин разлагается с образованием пены. Воспламенение происходит и от нагретой проволоки при 245 °С.

В крепкой серной кислоте динитронафталин темнеет вследствие образования при температуре выше 20 °С нафтазарина (5,8-диокси-α-нафтохинон) [29].

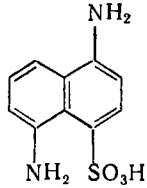
Образование этого продукта проходит, возможно, через изонитрозосоединение нитронафтохинона [30]



Эти реакции протекают очень медленно с серной кислотой, но значительно быстрее в присутствии азотной Например, при действии на тринитронафталин серно-азотной кислотной смеси с высоким фактором нитрующей активности получается продукт с меньшим содержанием азота, чем в исходном тринитронафталине

При действии на 1,5-динитронафталин азотной кислоты и цинка при 110 °С образуется β-диоксинафтохинон.

Разбавленная азотная кислота при 150 °С окисляет 1,5-динитронафталин в нитропроизводные фталевой и бензойной кислот. При действии бисульфита натрия получается 1,5-диаминонафталинсульфоновая кислота



Сульфит натрия и едкие щелочи заметного действия на 1,5-динитронафталин не оказывают.

1,8-Динитронафталин взаимодействует с сульфитом натрия; с кислотами и щелочами он ведет себя так же, как 1,5-динитронафталин. 1,3-Динитронафталин реагирует с сульфитом натрия, но слабее, чем 1,8-динитронафталин. 1,3-Динитронафталин хорошо растворим в спирте. При нагревании он возгоняется [31].

2,4-Динитронафталин может быть приготовлен из 2,4-динитро-*п*-толуолсульфоно-1-нафтиламина без изоляции промежуточного амина [32]

1,6-Динитронафталин был получен из *п*-сульфонотолуол-2-нафтиламина путем растворения его в горячей концентрированной уксусной кислоте и последующей обработки азотной кислотой (плотностью 1,42) при 55 °С [33] Полученный продукт подвергался диазотированию в серной кислоте Далее диазосоединение переводилось в 1,6-динитронафталин путем нагревания в спиртовом растворе

1,6- и 1,7-Динитронафталины получаются при нитровании β-мононитронафталина серно-азотной смесью [34]

4,5-Динитронафталин (идентичный 1,8-динитронафталину) получен по следующей схеме [35]. α-нафтальдегид с малоновой и уксусной кислотой превращают в α-нафтальмалоновую кислоту, переходящую в нафтилакриловую кислоту Нитрованием последней и затем окислением получают 4,5- или 1,8-динитронафталин.

Проводилось нитрование α-мононитронафталина смесью нитрозилсерной и азотной кислот (раствор SO_2 в HNO_3 плотности 1,50) при 20 °С в среде четы-

реххлористого углерода (индифферентный растворитель), в результате которого получается смесь 1,3- и 1,5-динитронафталина [36]

Нитрование нафталина дымящейся азотной кислотой при температуре кипения приводит к образованию динитронафталина [37], состоящего из смеси изомеров 1,5- и 1,8-.

Динитронафталин является взрывчатым веществом, по силе близким к динитротолуолу, но несколько слабее [38]. Температура вспышки динитронафталина 300—310 °С, скорость детонации 1150 м/с (при плотности 1) [39], расширение в бомбе Трауцля 100 мл. Бризантность по Гессу с капсюлем-детонатором № 8 при плотности 0,9—4 мм.

Вследствие слабых взрывчатых свойств и малой восприимчивости к детонации динитронафталин самостоятельно как взрывчатое вещество не применяется. Он входит в состав взрывчатых смесей, используемых в военной технике и при горнорудных взрывных работах.

Для снаряжения боеприпасов разработано и принято несколько различных составов, содержащих динитронафталин. Смесь 48,5% динитронафталина и 51,5% пикриновой кислоты под названием «русская смесь» широко применялась в первую мировую войну для снаряжения артиллерийских снарядов малого и среднего калибра и авиабомб. Во Франции был предложен состав из 20% динитронафталина и 80% пикриновой кислоты, получивший название «французская смесь» (температура плавления 104 °С). Этим составом во Франции и ряде других стран снаряжали артиллерийские снаряды, авиабомбы и ручные гранаты. «Русская смесь» имела некоторые преимущества при снаряжении благодаря тому, что ее температура плавления 82—87 °С.

С 1909 г. динитронафталин стали использовать для военных целей в виде смесей с аммиачной селитрой Смеси состава 88% NH_4NO_3 с 12% динитронафталина и 80% NH_4NO_3 с 20% динитронафталина, получившие название динафталитов (шнейдеритов), применяются и в настоящее время.

В 1884 г. Фавье предложил состав 88% NH_4NO_3 и 12% динитронафталина для взрывных подземных работ как более безопасное взрывчатое вещество, чем динамиты

Взрывчатые смеси, содержащие в различных количествах динитронафталин, стали применяться во всех странах

В Советском Союзе для подземных работ в шахтах (не опасных по газу и пыли) с 1935 г начали применяться динафталиты зерненый № 1 и прессованный № 2 с содержанием 12 и 8,5% динитронафталина соответственно. Благодаря обработке на бегунах бризантность зерненого динафталита, по сравнению с составом Фавье, значительно выше (при обычном методе изготовления состав Фавье имеет бризантность 9 мм и фугасность 265 мл, а после обработки на бегунах — бризантность 14—17 мм и фугасность 320—340 мл)

Динафталит является одним из мощных аммиачно-селитренных взрывчатых веществ, применяющихся при подрыве крепких пород Кроме того, из всех применяемых суррогатных ВВ типа аммонитов только динафталит удовлетворяет требованиям по выделению ядовитых газов (50 л ядовитых газов на 1 кг ВВ) Этот важный показатель имеет большое значение при закрытых взрывных работах.

Зерненый динафталит имеет бризантность 15 мм, фугасность 320 мл и передает детонацию между двумя патронами на расстоянии 5 см. На величину бризантности большое влияние оказывает размер зерна Наибольшей бризантностью и восприимчивостью к детонации обладает состав с минимальным размером частиц

При обработке динафталита на бегунах получают плотную смесь динитронафталина и NH_4NO_3, что также способствует и некоторой водоустойчивости Это качество позволяет использовать динафталит в мокрых забоях

Динитронафталин во Франции применялся в баллиститных порохах

В анилинокрасочной промышленности динитронафталин служит продуктом для получения красителя Сернистого коричневого. При этом замечено, что с увеличением содержания 1,5-изомера окрашивание получается более прочным и более красивого тона. Кроме того, при увеличении содержания 1,5-изомера достигается больший выход красителя.

1,8-Динитронафталин используется для получения 1,8-нафтилендиамина, применяющегося (в виде ацетильного производного) в производстве азокрасителей

Тринитронафталины. При нитровании 1,5-динитронафталина получается смесь состава (%).

1,2,5-Тринитронафталин	47,5
1,3,5-Тринитронафталин	24,0
1,4,5-Тринитронафталин	9,0
Примеси	Остальное

В работе [40] исследовано влияние температуры, среды и катализатора на процесс нитрования 1,5-динитронафталина.

При нитровании 1,8-динитронафталина получается смесь 85,1% 1,3,8- и 9,6% 1,4,5-тринитронафталина (остальное — примеси).

Технический тринитронафталин имеет следующий состав (%) [41]:

1,3,5(или α)-Тринитронафталин	13
1,3,8(или β)-Тринитронафталин	56
1,4,5(или γ)-Тринитронафталин	8
1,2,5(или δ)-Тринитронафталин	23

В работе [42] исследовано нитрование всех десяти изомеров динитронафталина.

Изомерный состав технического тринитронафталина в некоторых пределах изменяется в зависимости от условий нитрования, соответственно температура плавления колеблется в пределах 110—160 °С При определенных условиях получается смесь три- и тетранитронафталина [43]

1,3,5-Тринитронафталин был получен Агвиаром [47] посредством нитрования 1,5-динитронафталина. 1,3,5-Тринитронафталин образует моноклинные кристаллы, плавящиеся при 120 °С, растворим в уксусной кислоте, хлороформе и слабо — в этиловом спирте.

1,3,8-Тринитронафталин получается при нитровании 1,8-динитронафталина, кристаллизуется в моноклинной форме; температура плавления 218 °С, растворим в горячем этиловом спирте и слабо растворим в этиловом эфире и хлороформе.

1,4,5-Тринитронафталин кристаллизуется в виде блестящих желтых пластинок, плавящихся при 147 °С. Он хорошо растворяется в бензоле и слабо — в этиловом эфире, этиловом спирте и хлороформе

1,2,5-Тринитронафталин кристаллизуется в виде игл, плавящихся при 112—113 °С; хорошо растворим в этиловом спирте.

Разделяют изомеры тринитронафталина, используя их различную растворимость в этиловом спирте Так, 1,3,5-изомер растворяется в спирте с большим трудом, 1,4 5-изомер не растворяется в 70% спирте, в то время как 1,3,8-изомер растворяется в горячем спирте [44]

При действии щелочей на технический тринитронафталин последний полностью переходит в раствор, окрашивая щелочь в темно-красный цвет Водный раствор бисульфита натрия на холоду растворяет тринитронафталин, а при нагревании переводит его в соответствующую нитроаминонафталинсульфоновую кислоту. Сульфит натрия реагирует со всеми изомерами тринитронафталина.

Концентрированная серная кислота при высоких температурах взаимодействует с тринитронафталином, переводя его в раствор, окрашенный в темно-бурый или черный цвет.

Тринитронафталины сравнительно легко окисляются, давая нитрофталевые кислоты.

α- и β-Тринитронафталины образуют молекулярные соединения $\alpha_3 \cdot \beta$, $\alpha \cdot \beta$, $\alpha \cdot \beta_3$ [25]

Теплоты образования нитропроизводных нафталина, рассчитанные Рипкенбахом [45], и теплоты сгорания, определенные Бадошем [46], приведены ниже:

	Теплота сгорания (V=const), ккал/моль	Теплота образования, ккал/моль
α-Нитронафталин	1190	−7,15
1,5-Динитронафталин	1152	−5,44
1,8-Динитронафталин	1151	−2,65
1,3,8-Тринитронафталин	1118	+5,7
1,4,5-Тринитронафталин	1121	—

Отсюда теплота нитрования (ккал/моль):

Нафталина до α-нитронафталина	49,75
α-Нитронафталина до 1,5-динитронафталина	29,67
α-Нитронафталина до 1,8-динитронафталина	31,40
1,8-Динитронафталина до 1,3,8-тринитронафталина	35,28

По взрывчатым свойствам продукт сходен с динитробензолом. В табл 29 приведены взрывчатые свойства тринитронафталина, его смесей с аммиачной селитрой и другими нитросоединениями При взрыве тринитронафталина выделяется 614 л/кг газообразных продуктов, теплота взрыва 923 ккал/кг Максимальная скорость детонации около 5140 м/с [47].

Из табл. 29 видно, что по фугасному действию тринитронафталин слабее тринитротолуола примерно на 20—25%, по бризантности на 25—30%, а его чувствительность к удару выше, чем у тротила

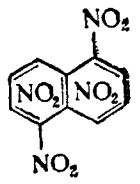
Таблица 29

Взрывчатые свойства тринитронафтвлина, его сплавов и смесей

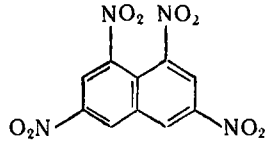
Состав	Чувствительность к удару (груз 10 кг с высоты 25 см), % взрывов	Фугасность по Трауцлю (капсюль ТАТ № 8), мл	Бризантность (капсюль № 8), мм		Скорость детонации, м/с	Плотность снаряжения, г/см³
			по Касту	по Гессу		
Тротил	8	307	3,24	—	—	1,52
Технический тринитронафталин (т. пл. 150 °С)	12	228	2,16	—	5640	1,43
16,3% тринитронафталина и 83,7% NH_4NO_3	48	406	3,95	7,6	—	1,6 и 0,74
33,6% тринитронафталина и 66,4% NH_4NO_3	24	374	—	7,5	—	Для пробы по Гессу 0,74
35% тринитронафталина и 65% тротила (т. затв. 65 °С)	4	285	3,11	—	—	1,55
15% тринитронафталина и 85% тротила (т. затв. 74 °С)	12	301	3,28	—	—	1,55
40% тринитронафталина и 60% тринитрофенола (т. затв. 82 °С) . . .	22	299	3,39	—	—	1,62
20% тринитронафталина и 80% тринитрофенола (т. затв. 105 °С)	12	312	3,72	—	—	1,63

Тринитронафталин в значительных количествах нигде не производился. С целью частичной замены тротила его применяли в Германии для снаряжения снарядов в виде сплава, состоящего из $^2/_3$ тротила и $^1/_3$ тринитронафталина В небольших количествах применяли во Франции смесь из 95% NH_4NO_3 и 5% тринитронафталина для изготовления антигризутных предохранительных взрывчатых веществ.

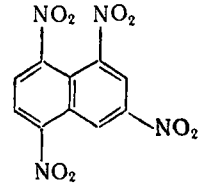
Тетранитронафталины [13, 30, 37, 38, 39] Известны пять изомеров тетранитронафталина: α-изомер, положение двух нитрогрупп в нем не установлено, β(или 1,3,6,8)-, γ(1,3,5,8 или 1,4,6,8)-, δ(1,4,5,8)- и 1,3,5,7-изомеры:



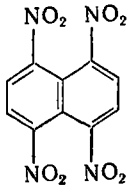
α, т. пл. 295 °С

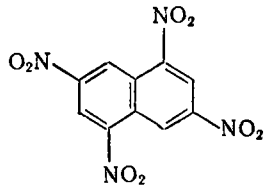


β, т. пл. 203 °С



γ, т. пл. 194—195 °С





б. т. пл. 340—345 °С

т. пл. 260 °С, разл. при 263—265 °С

При нитровании технического динитронафталина получается смесь из 1,3,6,8-, 1,3,5,8- и 1,4,5,8-тетранитронафталина.

При нитровании технического тринитронафталина до тетранитронафталина серно-азотными кислотными смесями на 1 кг тринитронафталина выделяется 110 ккал тепла.

Тетранитронафталины получаются при нитровании динитронафталина в присутствии H_2SO_4 при 80 °С и достаточно большом избытке азотной кислоты [50]. Выход не превышает 50%.

Технический тетранитронафталин состоит из четырех изомеров, он хорошо растворяется в уксусной кислоте. Кислородный баланс тетранитронафталина несколько превышает кислородный баланс тротила, поэтому по взрывчатым свойствам чистый продукт не должен уступать тротилу.

Тетранитронафталин в заводском масштабе нигде не производится вследствие высокой стоимости (большой расход кислот и малый выход).

Нитрование сульфопроизводных нафталина При нитровании сульфопроизводных нафталина не происходит вытеснения (замены) сульфогрупп нитрогруппами, как, например, при нитровании сульфофенолов. В случае сульфопроизводных нафталина нитрогруппы при нитровании вступают в ядро в мета-положение по отношению к уже имеющимся сульфогруппам.

При нитровании моно-, ди- и трисульфокислот нафталина в растворе серной кислоты наиболее благоприятные результаты получаются при применении смеси, содержащей 85—90%-ную серную кислоту [51] При оптимальных условиях нитрования удается ввести в ядро нафталина максимум четыре группы (считая ранее присутствовавшие SO_3H- и вновь вступающие NO_2-группы) Важно отметить, что из находящейся в растворе и потому удобной в технологическом отношении нафталинсульфокислоты нельзя получить соответствующие нитропроизводные нафталина При получении же нитросульфокислот целесообразно вначале проводить сульфирование, а затем нитрование. Проведение нитрования сразу же за сульфированием позволяет использовать в сульфомассе серную кислоту. Кроме того, при обратном порядке процессов сульфирование нитросоединений может привести к малому выходу нужного соединения и к загрязнению его побочными продуктами вследствие способности нитронафталинов реагировать с концентрированной серной кислотой (см стр. 299).

В продуктах, получающихся при нитровании нафталина, обнаружены фталевые, нитрофталевые и нитробензойные кислоты, нитронафтолы и др. [13].

По мере увеличения крепости кислотной смеси и температуры нитрования увеличивается интенсивность окислительных процессов, особенно идущих с разрушением одного бензольного ядра нафталина.

Технология производства нитронафталинов

Получение мононитронафталина. Мононитронафталин получают путем нитрования нафталина серно-азотными кислотными смесями различного состава, но имеющими одинаковый фактор нитрующей активности 61—62 Перед нитрованием нафталин измельчают (или плавят) и предварительно смешивают с отработанной кислотой от предыдущей операции. Время слива кислотной смеси регулируется скоростью отвода тепла, так чтобы поддерживалась температура 50—60 °С. В конце слива проводят выдержку в течение 1 ч Сепарируют продукт от отработанной кислоты в расплавленном состоянии

Продукт должен иметь температуру затвердевания не ниже 51 °С, выход его составляет 97—98% от теоретического В некоторых случаях при получении технического мононитронафталина для нужд анилинокрасочной промышленности создают особые условия нитрования и специальную очистку продукта.

Получение динитронафталина. Известен ряд промышленных способов получения динитронафталина.

Во время второй мировой войны в Германии динитронафталин получали в одну стадию путем нитрования нафталина кислотной смесью состава: 58,5% H_2SO_4, 22,2% HNO_3 и 19,3% H_2O [52] Смешение компонентов обратное Температура во время смешения поддерживалась 34—38 °С, а в конце процесса 40—50 °С. По окончании массу охлаждали до 30 °С и спускали на фильтр Промывку динитронафталина вели вначале холодной (6 м³ на 1 т динитронафталина), а затем горячей (12—14 м³) водой Сушку проводили при 70—80 °С Выход сухого продукта составлял 80% от теоретического

Получение динитронафталина из нафталина в две стадии периодическим методом с применением в качестве нитрующего агента серно-азотной кислотной смеси показано на рис 73.

Согласно схеме, в нитратор *1*, где оставлено некоторое количество первой отработанной кислоты в качестве среды, через люк при работающей мешалке загружают нафталин Затем из мерника *2* постепенно сливают нитросмесь и выдерживают нитромассу некоторое время при перемешивании По окончании процесса мешалку останавливают и нитромассе дают отстояться, а затем часть ее передавливают сжатым воздухом в сепаратор *3*.

Из нитратора выдавливают весь мононитронафталин. Часть отработанной кислоты оставляют в нитраторе для следующей операции

Из сепаратора *3* отстоявшийся мононитронафталин сливают в мерник *5* для второй фазы, а отработанную кислоту через подъемник *4* подают в отстойную колонну. Из мерника *6* в нитратор *7* сливают всю предназначенную на нитрование нитросмесь, а затем медленно, при работающей мешалке приливают расплавленный мононитронафталин.

По окончании слива и выдержки содержимое нитратора при работающей мешалке сжатым воздухом передают на нутч-фильтр *8*, где происходит отжим отработанной кислоты от динитронафталина. Отработанную кислоту из нутч-фильтра через подъемник *9* передают в отстойные колонны, а продукт специальными гребками через боковой люк нутч-фильтра сгребают в воронку, откуда по широкой трубе подают в промывной чан *10*.

Полученный динитронафталин несколько раз промывают горячей водой, промывную воду по верхней трубе спускают в систему ловушек *14* и затем в канализацию. Горячую воду на промывку подают из подогревателя *12* через мерник *11*. По окончании промывки динитронафталин вместе с водой при работающей мешалке

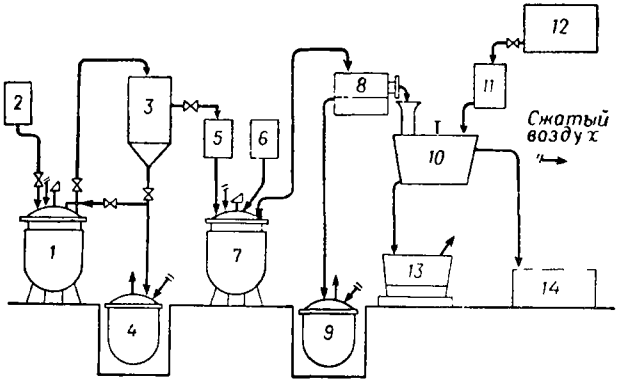


Рис. 73. Схема получения динитронафталина.

1, 7 — нитратор, *2, 5, 6, 11* — мерник; *3* — сепаратор; *4, 9* — подъемник; *8, 13* — нутч-фильтр, *10* — промывной чан *12* — подогреватель; *14* — ловушка.

спускают на нутч-фильтр *13*, где проводят отжим продукта от воды Отжатый динитронафталин загружают в специальные вагонетки и отвозят на сушку

Выход получаемых продуктов как в первой, так и во второй фазе в сильной степени зависит от качества взятого нафталина. Применение прессованного нафталина вместо более чистого кристаллического приводит к снижению выхода на первой стадии в среднем на 5% и на второй на 3%.

Во второй стадии применяют смесь состава 64% H_2SO_4 и 15% HNO_3. Более высокий процент азотной кислоты способствует комкованию нитропродукта в процессе нитрования. Количество нитросмеси берут из расчета 40% избытка моногидрата азотной кислоты против теоретического. Полностью отделить отработанную кислоту от динитронафталина не удается, до 30% ее поступает вместе с динитронафталином в промывной чан

Отработанную кислоту от второй стадии используют для составления кислотной смеси первой стадии, фактор нитрующей

активности которой должен быть 61—62%. Состав кислотной смеси первой стадии бывает различным. Применяют, например, смесь 45% H_2SO_4, 47% HNO_3 и 18% H_2O, а при полном использовании на первой стадии второй отработанной кислоты и слабой азотной кислоты получают смеси с содержанием 10—13% HNO_3 и 56—57% H_2SO_4.

Нитрование в первой стадии проводят при постепенном подъеме температуры до 50 °С к концу слива нитросмеси и выдержке при 60 °С в течение 1 ч. Во второй стадии нитрование ведут путем слива мононитротолуола в кислотную смесь в течение 4 ч при постепенном подъеме температуры от 15—18 до 40 °С. Такая низкая температура во время слива необходима вследствие склонности нитропродукта при более высокой температуре к комкованию.

Мононитронафталин, попадая в холодную, энергично перемешиваемую нитросмесь, застывает в виде мелких гранул. Гранулы мононитронафталина постепенно, начиная с поверхности, пропитровываются вглубь, процесс нитрования проходит в твердой фазе и скорость его определяется скоростью диффузии кислотной смеси внутрь гранул.

Особенно важно при нитровании соблюдение температурного режима, так как от этого зависит комкование продукта. Причиной комкования является образование низкоплавкой смеси при определенном соотношении между динитронафталином и мононитронафталином (40 и 60% соответственно).

Таблица 30

Температуры затвердевания сплавов моно- и динитронафталина

Состав сплава, %		Температура затвердевания, °С	Состав сплава, %		Температура затвердевания, °С
мононитронафталин	динитронафталин		мононитронафталин	динитронафталин	
0	100	157,3	60	40	43,5
5	95	152,8	80	20	44,4
10	90	148,8	85	15	46,6
15	85	145,2	90	10	48
40	60	123,8	95	5	50,1
50	50	112,5	100	0	58

В табл. 30 приведены температуры затвердевания сплавов динитронафталина с мононитронафталином. При достижении состава близкого или равного эвтектическому гранулы продукта в случае повышенной температуры начнут размягчаться и слипаться в комки. Температура плавления эвтектической смеси чистых сухих моно- и динитронафталина равна 43,5 °С (см. табл. 30), а продукта, пропитанного кислотой, еще ниже.

В практике бывают случаи, когда весь продукт превращается в общую вязкую массу, прилипающую к мешалке и стенкам нитратора. Даже небольшое комкование, приводящее лишь к некоторому укреплению гранул, резко увеличивает время нитрования и затрудняет дальнейшую обработку такого продукта. Применение кислотных смесей для второй стадии с содержанием азотной кислоты выше 15% облегчает комкование продукта, так как азотная кислота значительно понижает температуру плавления эвтектической смеси.

Таким образом, слив мононитронафталина в кислотную смесь заканчивают при 40 °С, после чего температуру поднимают до 45 °С и выдерживают массу при этой температуре в течение 1,5 ч.

После отделения отработанной кислоты динитронафталин многократно промывают вначале холодной, а затем горячей водой. Динитронафталин при нитровании получается в виде гранул, поэтому отмывка его представляет серьезные трудности. Кислота, заключенная внутри твердой гранулы, отмывается с большим трудом, и требуется, как правило, 10—12 промывок для получения продукта с кислотностью 0,1%. Помимо значительного удлинения процесса промывки получается большое количество сточных вод, которые требуют специальной очистки.

Сушат промытый продукт двумя способами: в камерных сушилках на стеллажах при 90—95 °С или, подобно тротилу, в расплавленном состоянии при 160—180 °С в сушильных ваннах. После сушки проводят чешуирование.

Получение тринитронафталина. Получением тринитронафталина занимался ряд исследователей Патар [16] нитровал нафталин кислотными смесями различного состава при 110 °С Он нашел группы нитросмесей разных составов, способные нитровать нафталин до определенной степени. Сапожников [53], обработавший материал Патара, показал, что тринитрование нафталина может быть осуществлено кислотными смесями, содержащими не более и не менее 25 мол.% H_2O При более концентрированных кислотных смесях получается вначале тетранитронафталин (до 20 мол % H_2O), а затем может произойти частичное обугливание

Фрейндлер [54] получил тринитронафталин прямым нитрованием мононитронафталина

ЛИТЕРАТУРА

1 Карпухин Н. П., Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, **26**, 55 (1939).
2 Wiess J M, Chem. Eng, 23, № 1, 45 (1945).
3 Scott W D, Chem Age, **50**, 262 (1944).
4 Fierz-David H E., Helv. Chim Acta, **26**, 98 (1943).
5 Спрысков А А., Барвинская И К., Ж орг. хим, **4**, № 2, 191 (1968); Sekiguchi Sh, Kunii K, Macono N., Matsui K, J Chem. Soc. Japan, Ind Chem Sect, **73**, № 2, 339 (1970).
6 Kojima M, Nagakura S, Bull Chem Soc Japan, **39**, № 6, 1262 (1966)
7. Шорыгин П П., Топчиев А В, ЖОХ, **5**, 549 (1935); **7**, 193 (1937), **8**, 981 (1938)
8 Pinck D, J Am. Chem. Soc., **49**, 2536 (1927).
9 Захаров А И, Хим пром, **8**, 30 (1931).
10 Степанов А. В., Ж., **50**, 309 (1918).

11 Fichter O, Ploss E, Helv Chim. Acta, **15**, 236 (1931).
12 Darmstater J, Wihelgans H, Ber, **1**, 274 (1868); Gassman C, Ber, **29**, 1243 (1896), Friendler P, Ber, 28, 1951 (1895)
13 Beilstein F., Kuhlberg A, Ann der Chem, **169**, 81 (1873); Beilstein F, Kurbatow A, Ber, **13**, 353 (1880).
14. Oddo G, Gazz chim ital, **55**, 174 (1925).
15 Титов А И. ЖОХ, **11**, 1125 (1941)
16 Patart P, Mem poudres, **9**, 38 (1897)
17 Александров Т Г, Штамм А В, Хим пром, **6**, 1276, 1522 (1929)
18 Davis T, J Chem Soc (London), **117**, 1001 (1920); Enz W., Pfister, Helv Chim Acta, **13**, 194 (1930)
19. Федотов Б П, Спрысков А А, Ермолина А П, Зав лаб, **4**, 421 (1947)
20 Pictet A, C r, **116**, 815 (1893)
21 Кожин В М, Ж структ хим, **5**, № 2, 324 (1964)
22 Namba K, Sasaki M, J Ind Expl Soc. Japan, **21**, 148 (1960).
23 Namba K, Sasaki M, J Ind. Expl Soc. Japan, **20**, 349 (1959).
24 Namba K, Sasaki M., J Ind Expl Soc. Japan, **21**, 16 (1960).
25 Pascal M, Bull Soc chim. France, **27**, 388 (1920).
26 Сапожников А, Ж, **46**, 1102 (1914)
27 Urbanski T, Kwiatkowski B., Roczn Chem, **14**, 92 (1934).
28 Fren J, Chem Listy, **49**, 872 (1955)
29 Герм пат 82574, 84892, 1895, 90414, 1896, 91291, 1897.
30 Dimroth O, Ruck F, Ann der Chem, **446**, 123 (1925)
31. Hodgson H, Turner H, J Chem Soc (London), **1943**, 318
32 Hodgson H, Beriwell S, C, **11**, 2287 (1943)
33 Hodgson H, Turner H, J. Chem Soc (London), **1943**, 635
34 Ward E R, Hawkins J. G, J Chem Soc (London), **1954**, 2975
35. Сергиевская С И, Елина А, ЖОХ, **13**, 864 (1943)
36 Warma P, Kulkarni D, J Am Chem Soc, **47**, 143 (1925), Warma P, J Am. Chem Soc, **52**, 629 (1930)
37. D'Aguiar A A, Ber., **2**, 220 (1869); **5**, 370 (1872); Ward E R, Johnson C D, Day L. A, J Chem Soc (London), **1954**, 487.
38 Блинов И Ф, Хим пром., **1958**, 27
39 Medard L, Mém. poudres, **34**, 397 (1952).
40 Ward E R, Johnson C. D, Day L. A., J. Chem. Soc. (London), **1959**, 487
41 Штетбахер А., Пороха и взрывчатые вещества, ОНТИ, 1936, стр. 376
42 Ward E R, Johnson C D., J Chem. Soc. (London), **1961**, 4314
43 Hodgson H, Ward E R, J. Chem. Soc. (London), **1946**, 533
44 Pascal P, Garnier M, Bull Soc chim. France, [4], **27**, 397 (1920).
45. Rinkenbach W H, J Am Chem. Soc, **52**, 115 (1930).
46 Badoche M, Bull Soc chim France, [5], **4**, 549 (1937).
47 Calvet E, Ann. fac sci Marseille, **15**, **3** (1941); C. A., **40** 7632 (1946).
48 Will W, Ber., **28**, 367 (1895).
49 Lautemann E, d'Aguiar A A, Bull Soc chim. France, **3**, 261 (1865).
50 Davis T L, OSRD Report, **115**, P B., 31086 (1941).
51 Lantz R, Bull. Soc chim France, [5], **6**, 280 (1930).
52 Сапожников А В, Ж **46**, 1102 (1914)
53 Friendler P., Ber, 28, 1951 (1895)
54 Urbanski T, Chemistry and Technology of Explosives, v. I, Warszawa, 1964.

НИТРОПРОИЗВОДНЫЕ ГАЛОГЕНБЕНЗОЛОВ

Полинитропроизводные галогенбензолов имеют большое практическое применение в качестве промежуточных продуктов при производстве взрывчатых веществ, красителей и ряда дру-

гих органических соединений. Наиболее важным среди них является динитрохлорбензол, производство которого достигает значительных размеров Имеются также небольшие установки по производству тринитрохлорбензола (пикрилхлорида), который используется как промежуточный продукт при синтезе ценных взрывчатых веществ, обладающих повышенной термической стойкостью

Атом галогена в бензольном ядре вызывает отрицательный индукционный эффект, снижающий скорость электрофильного замещения, в том числе и скорость нитрования Отношение скорости нитрования различных галогенбензолов к скорости нитрования бензола следующее [1]:

Фторбензол	0,15
Хлорбензол	0,033
Бромбензол	0,030
Иодбензол	0 18

Отсюда видно, что скорость нитрования бензольного ядра в присутствии атома галогена в 6—30 раз ниже скорости нитрования бензола Скорость нитрования определяется также природой атома галогена. Фтор- и иодбензолы нитруются в 5—6 раз быстрее, чем хлор- и бромбензолы Несмотря на это преимущество фтор- и бромбензолы все же не могут конкурировать с хлорбензолом, значительно более дешевым промышленным продуктом.

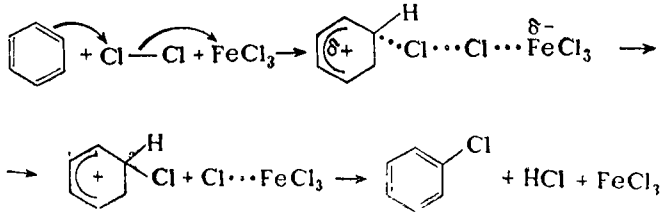
Химия процессов получения, свойства и области применения нитропроизводных хлорбензола

Хлорбензол получают хлорированием бензола газообразным хлором в присутствии катализатора — хлорного железа.

Каталитическая активность $FeCl_3$ связана со способностью поляризовать связь галоген — галоген благодаря оттягиванию на себя электронов

$$Cl{-}Cl + FeCl_3 \rightleftharpoons Cl^{\delta+} \cdots Cl \cdots FeCl_3^{\delta-}$$

В результате этого электрофильное замещение значительно облегчается:



Высокая энтропия активации таких реакций галогенирования указывает на то, что катализатор специфически связывается в переходное состояние, как показано на схеме

При хлорировании бензола в присутствии хлорного железа процесс только в самом начале идет в направлении образования хлорбензола, а затем образовавшийся хлорбензол превращается в дихлорбензол:

$$C_6H_6 + Cl_2 \longrightarrow C_6H_5Cl + HCl \quad C_6H_5Cl + Cl_2 \longrightarrow C_6H_4Cl_2 + HCl$$

Выход хлорбензола (по бензолу), близкий к 100% в начале хлорирования, по мере течения реакции непрерывно снижается, так как с увеличением концентрации хлорбензола скорость превращения его в дихлорбензол становится выше скорости его образования.

Во избежание образования большого количества полихлоридов хлорирование прекращают при достижении концентрации хлорбензола 32—50%. В этом случае полихлоридов образуется не более 5% от веса полученного монохлорбензола.

На образование полихлоридов влияет температура хлорирования. Температурный коэффициент скорости хлорирования бензола на 8—9% ниже, чем хлорбензола, поэтому с повышением температуры хлорирования будет больше получаться полихлоридов. Тем не менее в настоящее время на производстве хлорирование ведут непрерывным методом при температуре кипения реакционной массы (76—83 °С). Полученную смесь хлорбензола с бензолом и полихлоридами разделяют разгонкой. Такая организация процесса значительно более экономична, чем хлорирование при низкой температуре. Хлорирование кипящей массы обеспечивает интенсивный отвод тепла реакции благодаря испарению бензола и хлорбензола. Так как реакция хлорирования экзотермична (выделяется около 28 ккал на 1 моль хлора), то производительность хлоратора практически зависит от интенсивности отвода тепла реакции.

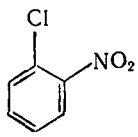
Хлорбензол выделяют из хлорированного бензола путем разгонки, которая не представляет затруднений благодаря большой разнице в температурах кипения компонентов, составляющих реакционную массу: бензола 80, хлорбензола 132, *п*-дихлорбензола 172 и *о*-дихлорбензола 179 °С.

Хлорбензол (монохлорбензол) — бесцветная подвижная жидкость, температура кипения 132,2 °С, температура затвердевания —45,2 °С, $\rho_4^{25} = 1{,}106$, теплоемкость 0,31 ккал/(кг·°С). Хлорбензол горюч, при горении выделяет хлористый водород; нерастворим в воде, хорошо растворим в спирте, эфире, бензоле, хлороформе, сероуглероде.

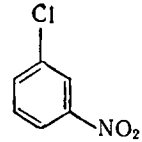
Химическая активность хлорбензола ниже, чем галогензамещенных олефинов. Он реагирует с аммиаком лишь при нагревании в автоклаве до 180—200 °С в присутствии солей меди Концентрированные водные растворы щелочей отщепляют хлор лишь при 300 °С Прочность связи галогена с ядром уменьшается при введении в ядро групп NO_2 и COOH, особенно когда они находятся по отношению к хлору в орто или пара-положении

Мононитрохлорбензол образуется при нитровании хлорбензола серно-азотной кислотной смесью в виде трех изомеров: орто-, мета-

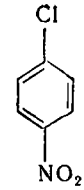
и пара-



т. пл. 32,5 °С;
т. кип. 245 °С



т. пл. 46 °С;
т. кип. 235 °С



т. пл. 83 °С;
т. кип. 242 °С

Выход мета-изомера низкий, с повышением температуры он возрастает и при 90 °С достигает 1,5%.

Пара- и орто-изомеры при 30 °С образуются в количестве 73,1 и 26,9% соответственно [2]. По другим данным [3, 4] соотношение пара- и орто-изомеров колеблется в пределах от 66:34 до 64:36. На соотношение изомеров оказывают влияние температура и концентрация серной кислоты в серно-азотной кислотной смеси, применяемой для нитрования [4]:

	80%-ная H_2SO_4	70%-ная H_2SO_4
−5 °С	70,5 / 29,5	—
50 °С	65,6 / 34,4	67,7 / 32,3
90° С	63,4 / 36,6	65,6 / 34,4

Зависимость выхода *п*-нитрохлорбензола X% от концентрации серной кислоты s и температуры t, исходя из приведенных данных, выражается уравнением:

$$X = (0{,}13 - 0{,}0027s)\,t + 70{,}6$$

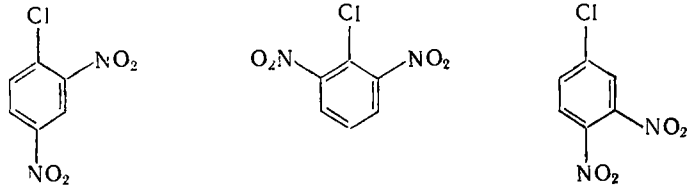
При нитровании хлорбензола ацетилнитратом в растворе нитрометана при 25 °С получали следующий состав: 29,6% *о*-, 0,9% *м*- и 69,5% *п*-нитрохлорбензола [5].

Согласно Ингольду [6], относительная скорость нитрования различных положений в ядре хлорбензола по отношению к скорости нитрования бензола выражается следующими величинами:

Орто-	0,030
Мета-	0
Пара-	0,139

Следовательно, скорость нитрования хлорбензола значительно меньше скорости нитрования бензола, что обусловлено отрицательным индукционным эффектом, вызываемым атомом хлора Эффект сопряжения несколько снижает влияние индукционного эффекта на пара- и орто-углеродных атомах, благодаря чему при нитровании хлорбензола образуются преимущественно пара- и орто-изомеры. Исследование кинетики гетерогенного нитрования хлорбензола в 70% серной кислоте показало, что реакция протекает только в минеральной фазе и скорость ее контролируется химической кинетикой [7]. Определять изомеры мононитрохлорбензола в их смеси можно при помощи инфракрасного спектрометра [8].

Динитрохлорбензол. Образуется при нитровании технического мононитрохлорбензола в виде смеси трех изомеров 2,4-динитрохлорбензола (основной продукт), 2,6-динитрохлорбензола и очень небольшого количества 3,4-динитрохлорбензола. Температура затвердевания технического продукта 46—47 °С



2,4-Динитрохлорбензол образуется при нитровании *о*- и *п*-нитрохлорбензолов, 2,6-динитрохлорбензол — при нитровании орто-изомера и 3,4-изомер — при нитровании *м*-нитрохлорбензола. С повышением температуры нитрования увеличивается количество 3,4-динитрохлорбензола.

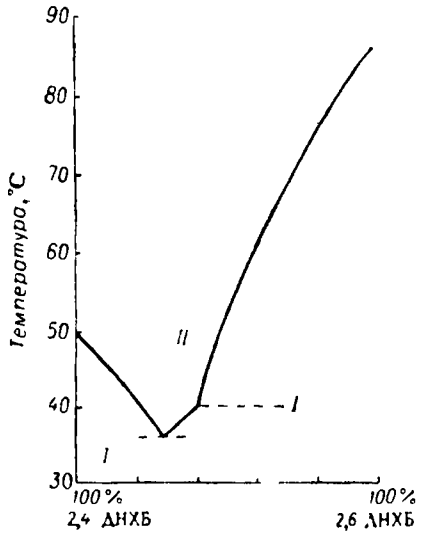


Рис. 74. Диаграмма плавкости системы 2,4—2,6-динитрохлорбензол (ДНХБ).
I—твердая фаза *II*—жидкая фаза.

Все три соединения известны в нескольких кристаллических модификациях с различными температурами плавления. Так, 2,6-изомер может образовывать кристаллы α- и β- (т. пл. 92 и 40 °С соответственно); 3,4-изомер образует кристаллы α-, β-, и γ- (т. пл. 36,3, 37,1 и 28 °С соответственно).

Основной продукт — 2,4-динитрохлорбензол — образует три кристаллические формы, из них стабильна только α-форма (т. пл. 53,4 °С), кристаллизующаяся из азотной кислоты (62%-ной) или спирта. Нестабильная β-форма (т. пл. 43 °С) кристаллизуется при выливании в воду раствора 2,4-динитрохлорбензола в дымящей азотной кислоте [9]. Она также может получиться при охлаждении расплавленного 2,4-динитрохлорбензола. Другая нестабильная форма γ- имеет температуру плавления 27 °С [10].

На рис. 74 дана диаграмма плавкости системы 2,4- и 2,6-динитрохлорбензола [11] Растворимость 2,4-динитрохлорбензола в 85%-ной серной кислоте следующая (в %):

20 °С	~1,7
50 °С	~4,0
70 °С	~6,5

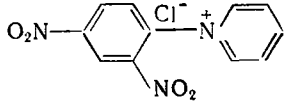
Такая растворимость 2,4-динитрохлорбензола приводит к значительным потерям его, так как отработанная кислота содержит 85% серной кислоты. Потери резко сокращаются при использовании кислотооборота.

Растворимость 2,4-динитрохлорбензола в различных растворителях (г/100 г растворителя) приведена ниже [12]:

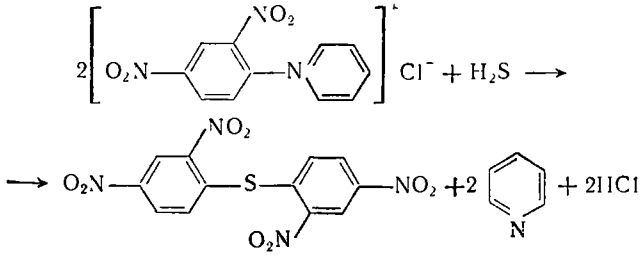
	15 °C	30 °C	50 °C
Этиловый спирт (абс.)	8,2	15,8	—
Метиловый спирт	11,2	32,3	—
Этиловый эфир	23,5	128,3	—
Хлороформ	102,7	210,0	—
Этилацетат	119,4	—	287,5
Толуол	139,9	282,5	—
Бензол	158,4	359,5	—
Ацетон	267,9	581,0	—
Четыреххлористый углерод	3,8	28,8	—
Пиридин	2,6	20,8 (20 °C)	—
Вода	0,0008	—	0,04 и 0,16 (100 °C)

2,4-Динитрохлорбензол — высокореакционноспособное соединение благодаря высокой подвижности атома хлора, стоящего по отношению к нитрогруппам в орто- и пара-положениях. На этом свойстве основано широкое применение 2,4-динитрохлорбензола при синтезе различных полинитросоединений (пикриновой кислоты, тетрила, гексила, гексанитродифенила и др.), а также при синтезе красителей.

2,4-Динитрохлорбензол с пиридином образует динитрофенилпиридинийхлорид [13]:



Высокая реакционная способность этого соединения используется при синтезе различных веществ [14, 15], например при получении тетранитродифенилсульфида [16]



Нагревание смеси 2,4-динитрохлорбензола с концентрированной серно-азотной кислотной смесью в течение 12 ч при 130 °C

приводит к образованию 2,4,6-тринитрохлорбензола с выходом 85% от теоретического [17].

2,4-Динитрохлорбензол легко омыляется щелочами, образуя динитрофеноляты:

$$C_6H_3(NO_2)_2Cl + 2NaOH \longrightarrow C_6H_3(NO_2)_2ONa + NaCl + H_2O$$

При омылении его в присутствии спиртов получаются эфиры, например динитрофенетол, динитроанизол и т. п. Реакция гидролиза проходит с большой скоростью даже при применении слабых растворов щелочи и сопровождается выделением тепла, что может повлечь за собой резкое повышение температуры. Во избежание окислительных процессов и возможных вспышек на заводе омыление 2,4-динитрохлор-

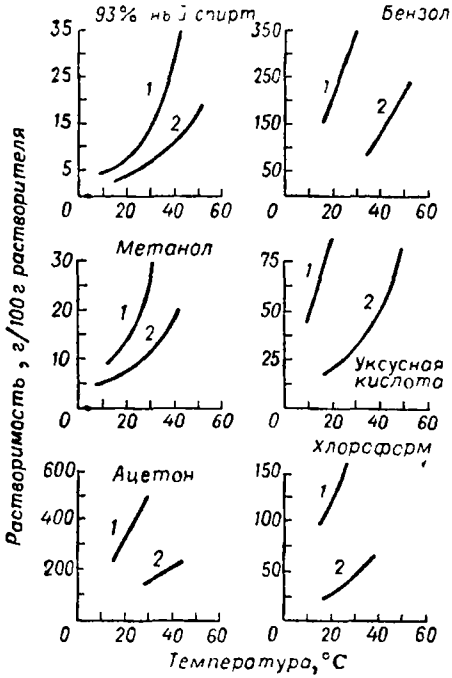


Рис. 75. Сравнительная растворимость 2,4-динитрохлорбензола (*1*) и 2,6-динитрохлорбензола (*2*) в органических растворителях.

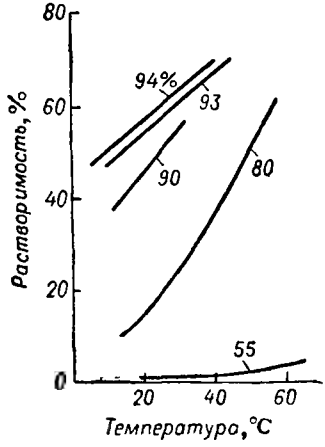
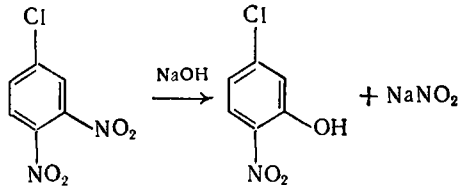


Рис. 76. Растворимость 2,6-динитрохлорбензола в азотной кислоте различной концентрации.

бензола проводят при 100—105 °С слабым водным раствором щелочи (7%), взятым с очень небольшим избытком (1—2%) против теоретически необходимого количества

Примеси технического 2,4-динитрохлорбензола (2,6-динитрохлорбензол, о- и *п*-нитрохлорбензол) также омыляются щелочью, переходя в соответствующие нитрофеноляты. 3,4-Динитрохлорбензол реагирует со щелочью, но при этом на гидроксил обменивается не хлор, а нитрогруппа, стоящая к хлору в мета-положении, в резуль-

тате получается 2-нитро-5-хлорфенол:



м-Нитрохлорбензол не омыляется, а остается в 2,4-динитрофеноле как примесь Снижения его количества можно добиться, увеличивая в конце омыления выдержку при 105 °С, при этом нитрохлорбензол отгоняется с водяным паром.

2,6-Динитрохлорбензол, вследствие малой подвижности хлора, также не полностью переходит в динитрофенол, и особенно много его остается непрореагировавшим, если обработку ведут не водными, а спиртовыми растворами щелочи с целью получения эфиров.

Подвижность хлора в 2,6- и 2,4-динитрохлорбензолах была измерена Тервилем [18] и позднее Миллером, а также Бантоном и Робинсоном [19] В их работах показано, что реакция взаимодействия динитробензола с метилатом натрия имеет второй порядок с константой скорости, например, для 2,6-динитрохлорбензола при 25 °С равной 0,046 л/(моль мин), а для 2,4-изомера при той же температуре 1,51 л/(моль мин) Миллер приводит следующие значения энергий активации для 2,6-изомера 19 770, для 2,4-изомера 17 430 кал/моль

Содержание 2,6-динитрохлорбензола в техническом продукте 2—4% [11, 20].

Разделить 2,4- и 2,6-изомеры динитрохлорбензола можно, используя их различную растворимость. На рис. 75 представлена сравнительная растворимость 2,4- и 2,6-динитрохлорбензола в органических растворителях, а на рис. 76 — растворимость 2,6-динитрохлорбензола в азотной кислоте [11].

По взрывчатой силе динитрохлорбензол близок к динитробензолу

Технология производства динитрохлорбензола

Получение *о*- и *п*-хлорнитробензолов в Германии на заводе в Грисгейме вели путем нитрования хлорбензола серно-азотной кислотой смесью состава: 56% H_2SO_4, 30% HNO_3 и 14% H_2O. Температура во время слива компонентов от 40 до 55 °С и выдержка нитромассы после слива при 70—80 °С в течение 2 ч Полученный мононитрохлорбензол промывали водой, затем водным раствором соды и снова водой. Выход продукта составлял 98% от теоретического. Полученный продукт имел температуру затвердевания 52—54 °С и представлял собой смесь *о*- и *п*-нитрохлорбензолов.

Разделение изомеров осуществляли медленной кристаллизацией продукта и последующей обработкой его метиловым спиртом или хлорбензолом [21].

2,4-Динитрохлорбензол получают нитрованием *п*-нитрохлорбензола (т. пл. 82,4 °С) серно-азотной кислотной смесью состава: 65% H_2SO_4 и 35% HNO_3. Слив компонентов ведут при 45—55 °С и дают выдержку 2 ч. Полученный продукт отделяют от отработанной кислоты и промывают водой, затем раствором соды и снова водой. Сушку проводят под вакуумом. Выход готового 2,4-динитрохлорбензола 98,5% от теоретического.

Динитрохлорбензол получают также непосредственным нитрованием хлорбензола в две стадии. Полученный на первой стадии мононитрохлорбензол на изомеры не разделяют, а сразу нитруют до нитропродукта.

Нитрование хлорбензола до динитрохлорбензола проводится также в аппаратах непрерывного действия (рис. 77).

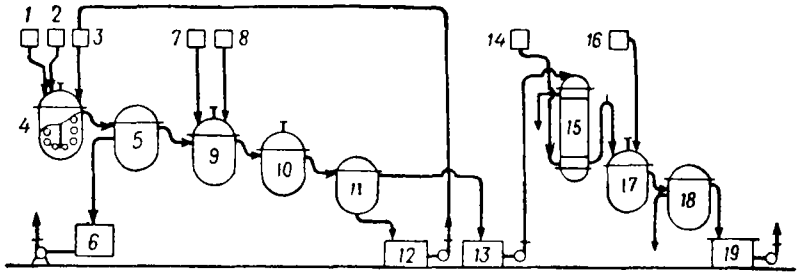


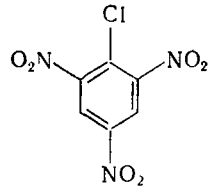
Рис. 77. Схема непрерывного производства динитрохлорбензола:

1, 8—напорный бак для меланжа, *2*—напорный бак для хлорбензола; *3*—напорный бак для отработанной кислоты второй стадии; *4*—нитратор первой стадии; *5*—сепаратор первой стадии, *6*—приемник отработанной кислоты первой стадии, *7*—напорный бак для купоросного масла, *9*—нитратор второй стадии, *10*—буферный нитратор второй стадии, *11*—сепаратор второй стадии; *12*—приемник отработанной кислоты первой стадии; *13 19*—приемник динитрохлорбензола *14*—напорный бак для содового раствора; *15*—промывная колонна; *16*—напорный бак для воды, *17*—аппарат с мешалкой; *18*—сепаратор.

В нитратор *4* непрерывно через дозаторы из напорных баков *1*, *2* и *3* подают хлорбензол, вторую отработанную кислоту и меланж. Количество меланжа берут из расчета 2% избытка HNO_3 против теоретически необходимого. В нитраторе *4* поддерживается температура 50 °С. Нитромасса перетекает в сепаратор *5*, где происходит отделение отработанной кислоты, принимаемой в сборник *6*, и мононитрохлорбензола. Последний самотеком перетекает в основной нитратор второй фазы *9*, куда дозируют 94%-ное купоросное масло (из бака *7*) и меланж (из бака *8*). Купоросного масла добавляют столько, чтобы получить значение Ф=86, а меланж — из расчета 10% избытка HNO_3 против теоретически необходимого количества. В основном нитраторе поддерживается температура 65 °С. Нитромасса перетекает далее в буферный нитратор *10*, где поддерживается температура 105 °С, а затем в сепаратор *11*. Отработанная кислота из сепаратора *11* поступает в приемник *12* и оттуда на первую стадию нитрования. Динитрохлорбензол поступает

в приемник *13* и передается в промывную колонну *15*. В последнюю из бака *14* подается 0,5%-ный раствор соды. В колонне с помощью острого пара поддерживается температура 60 °С. Расплавленный частично промытый динитрохлорбензол поступает в аппарат *17*, в который подается теплая вода (из бака *16*) и где поддерживается температура 60 °С. Суспензия расплавленного динитрохлорбензола в воде из аппарата *17* перетекает в сепаратор *18*. Промытый динитрохлорбензол поступает в приемник *19* и передается на сушку.

Тринитрохлорбензол. Изомер 2,4,6-, или пикрилхлорид, — белое, желтеющее на свету кристаллическое вещество (т. пл. 83 °С)

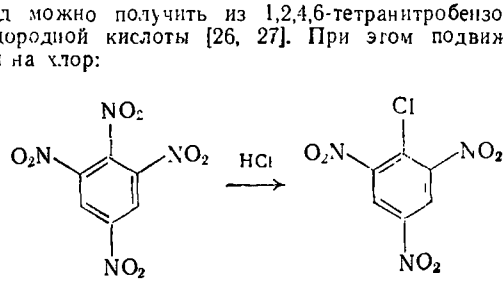


Впервые был получен в 1854 г. взаимодействием PCl_5 с тринитрофенолом. Позже Ульман [22] приготовил пикрилхлорид взаимодействием тринитрофенола с толуол-*п*-сульфохлоридом.

Во время первой мировой войны пикрилхлорид получали в Германии в промышленном масштабе путем нитрования 2,4-динитрохлорбензола [23]. Для нитрования использовалась высококонцентрированная серно-азотная кислотная смесь. По Деверню [12] нитрование проводят с предварительным растворением динитрохлорбензола в 40%-ном олеуме и затем обрабатывают безводной серно-азотной кислотной смесью при 150 °С в течение 3 ч.

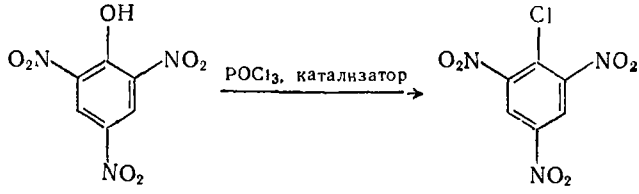
Франкланд и Гарпер [17] рекомендуют более слабую кислотную смесь, составленную из 100% H_2SO_4 и 93% HNO_3. Однако во всех способах очень большой расход серной и азотной кислот, в несколько раз больше теоретически необходимого, что резко повышает себестоимость пикрилхлорида и делает его малодоступным продуктом. В 1946 г. опубликован метод, основанный на взаимодействии пиридинпикрата с фосгеном [24], а позже с хлорокисью фосфора [25], обеспечивающий теоретический выход пикрилхлорида. В этой реакции фосген может быть заменен на тионилхлорид [21].

Пикрилхлорид можно получить из 1,2,4,6-тетранитробензола действием на него хлористоводородной кислоты [26, 27]. При этом подвижная нитрогруппа легко замещается на хлор:



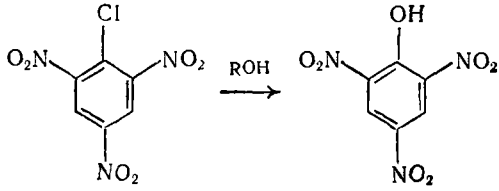
Замещение протекает по нуклеофильному механизму, поскольку четко проявляется активирующий эффект *о-* и *п*-нитрогрупп, и наиболее вероятным атакующим агентом в условиях опытов является анион галогена Реакция ускоряется, если в качестве хлорирующего агента использовать хлорокись фосфора [28], а также ее смесь с хлоридами щелочных металлов [28] или пиридином, которые являются катализаторами [29, 30]

Высокий выход хлорзамещенных полинитросоединений достигается при действии на полинитрофенолы и их эфиры хлорокиси фосфора, если катализ осуществлять третичными аминами [31] Вместо них можно применять дизамещенные амиды карбоновых кислот (например, диметилформамид), в присутствии которых, в частности, получают пикрилхлорид путем замещения гидроксигруппы на хлор в тринитрофеноле [32]

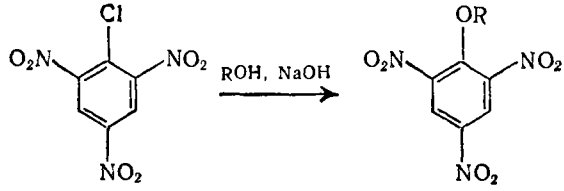


Пикрилхлорид слаборастворим в воде (при 15 °С растворяется 0,0178, а при 100 °С 0,346%); в горячей воде он гидролизуется, давая пикриновую кислоту Плотность пикрилхлорида 1,76 [33].

Атом хлора в пикрилхлориде очень подвижен, он легко замещается на гидроксил при действии кипящей воды, спирта [34]:

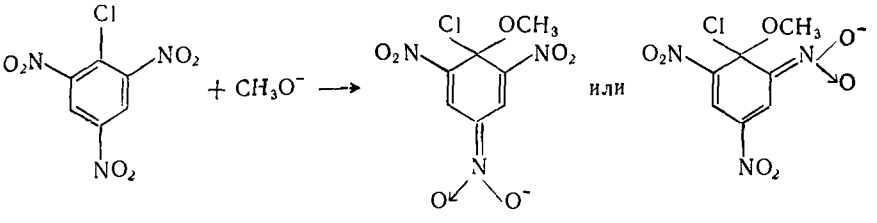


Со спиртовыми растворами алкоголятов щелочных или щелочноземельных металлов образует эфиры:

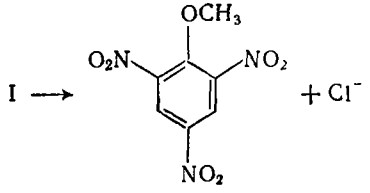


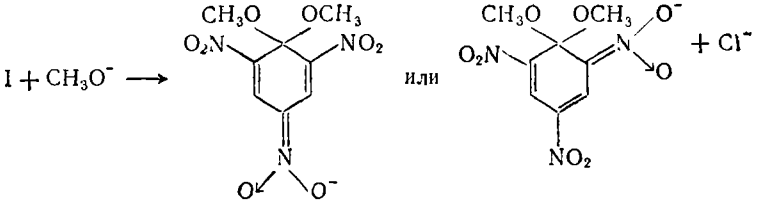
Согласно механизму реакции, предложенному Фармером [35], первая быстрая стадия приводит к образованию яркоокрашенного продукта хиноидного строения, затем постепенно раствор становится бледно желтым и образуется метилпикрат (вторая стадия).

Стадия I:



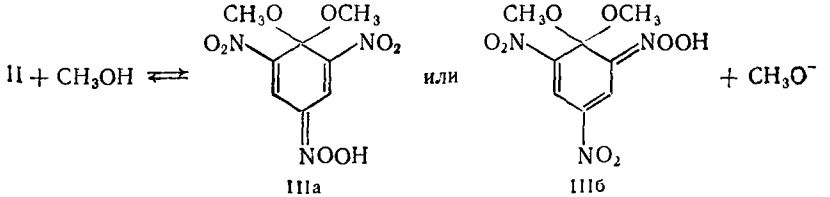
Ia Iб



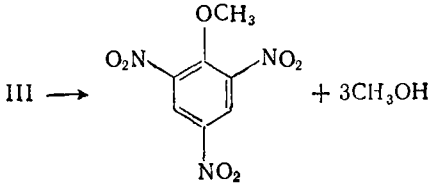


IIa IIб

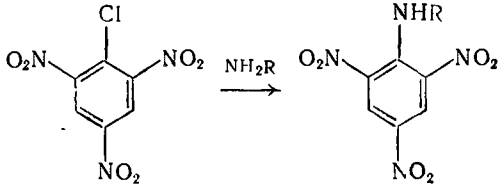
Стадия II:



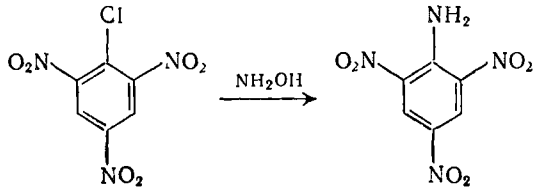
IIIa IIIб



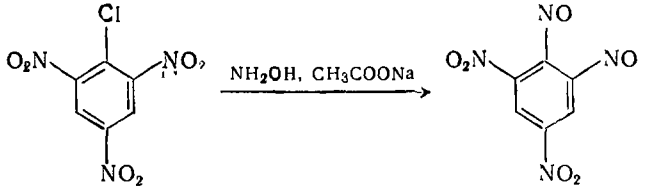
При действии на пикрилхлорид аммиака или аминов образуется пикрамид или его производные:



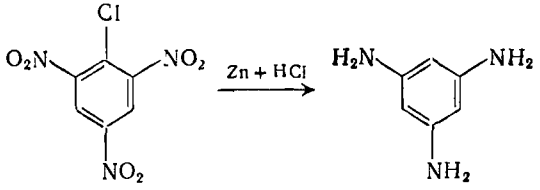
С гидроксиламином он дает пикрамид [24]:



Эта же реакция в присутствии ацетата натрия ведет к образованию динитродинитрозобензола [36]:



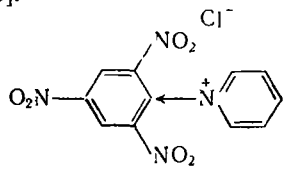
Сильные восстанавливающие агенты переводят пикрилхлорид в триаминобензол [37]



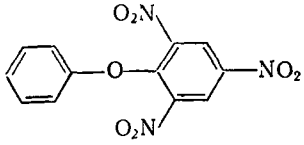
С ароматическими углеводородами пикрилхлорид образует продукты присоединения в молекулярном соотношении 1 : 1 [38, 39]:

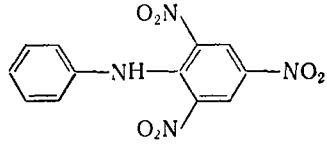
	Т. пл., °С
Аценафтен	113,2
Антрацен	Разлагается
Флуорен	64,6
Нафталин	91,2
Фенантрен	82,4
2,4-Динитробензол	31,2

Пикрилхлорид с пиридином образует пикрилпиридинийхлорид (т. пл. 113—115 °С) [40]:



Это — активное соединение, легко вступающее в реакцию с фенолами или ароматическими аминами и образующее тринитродифенилоксид или тринитродифениламин соответственно [41]:





Взаимодействием пикрилпиридинийхлорида со спиртом Ходжес [42] получил пикрилпиридинийпикрат. В работе [43] дан обзор синтезов по Ульману на основе галогеннитропроизводных бензола.

В несимметричных тринитрохлорбензолах, получаемых путем нитрования соответствующих динитрохлорбензолов, очень подвижна нитрогруппа, стоящая в орто- и пара-положении к другим нитрогруппам. Атом же хлора приобретает подвижность только при высоких температурах.

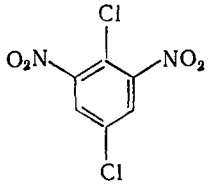
Нитропроизводные полихлорбензолов

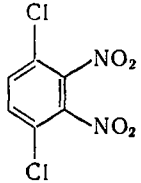
В производстве взрывчатых веществ получают нитропроизводные *п*-дихлорбензола и 1,3,5-трихлорбензола главным образом как промежуточные продукты для синтеза полинитросоединений. Однако применяли их и как взрывчатые вещества, например во время первой мировой войны в США для снаряжения снарядов. Содержащийся в продуктах реакции хлор оказывал раздражающее действие на противника. Исходный продукт *п*-дихлорбензол получается как основной изомер при хлорировании бензола.

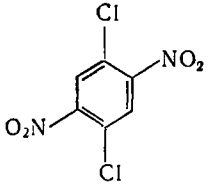
Свойства полигалогеннитробензолов во многом сходны со свойствами моногалогеннитробензолов; в них атомы галогена под влиянием нитрогрупп также легко замещаются при действии различных нуклеофильных агентов. Однако наличие нескольких атомов галогена в ароматическом ядре вызывает высокую реакционную способность также и у присутствующих нитрогрупп. Это влияние тем сильнее, чем больше отклонения от копланарности в расположении нитрогрупп.

Моно- и динитропроизводные *п*-дихлорбензола были впервые получены в 1868 г. [44]. Корнер [45] выделил α- и β-изомеры динитродихлорбензола, Морган [46] — γ-изомер, а Голлеман [47] приготовил все три изомера и изучил их свойства.

1,4-Дихлор-2-нитробензол — кристаллический продукт (т. пл. 55 °С, т. кип. 267 °С) — приготавливают нитрованием *п*-дихлорбензола [48]. При динитровании *п*-дихлорбензола получается три изомера: α(2,6 или 3,5)- с т. пл. 106 °С, β(2,3)- с т. пл. 101 °С и γ(2,5 или 3,6)- с т. пл 119 °С.


α изомер


β изомер

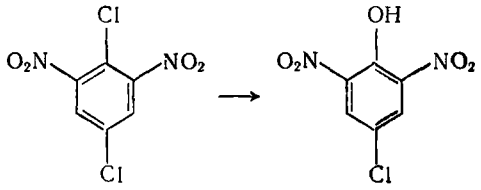

γ изомер

Основным продуктом нитрования является 2,6-изомер, 2,3-изомер образуется в небольших количествах, а 2,5-изомер — в ничтожном количестве

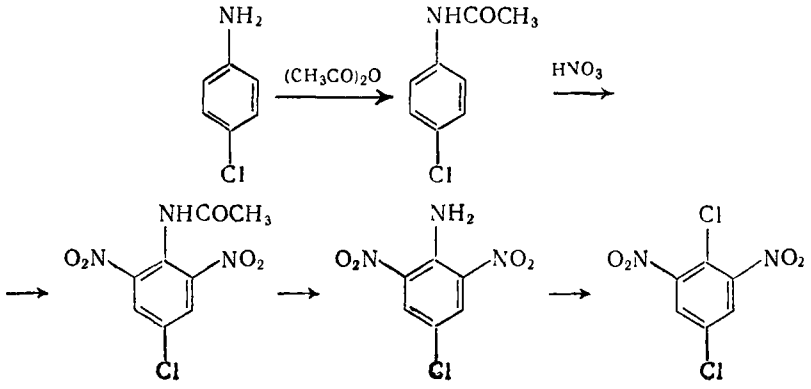
Технический продукт имеет температуру плавления в пределах 60—80 °С. Изомеры 2,6- и 2,5- образуют между собой в молекулярном соотношении 3 : 2 аддитивное соединение с температурой плавления 81 °С.

1,4-Дихлор-2,6-динитробензол труднорастворим в воде, холодном спирте, хорошо растворим в горячем спирте.

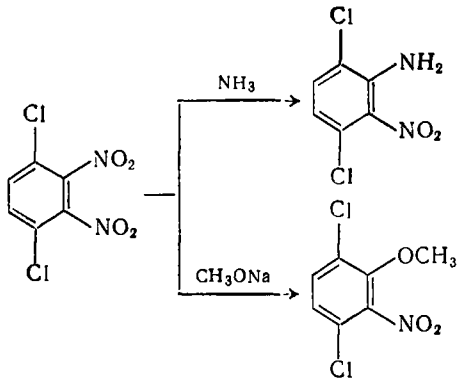
Один атом хлора (между нитрогруппами) очень подвижен и может легко замещаться на другие группы. Например, с водным раствором соды образуется хлординитрофенол:

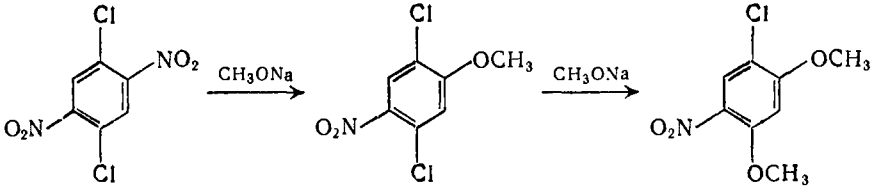


1,4-Дихлор-2,6-динитробензол высокой степени чистоты, согласно Голлеману [47], может быть получен по следующей схеме:



В 1,4-дихлор-2,3-динитробензоле и 1,4-дихлор-2,5-динитробензоле по сравнению с атомами хлора более подвижны нитрогруппы, одна из них замещается раньше, чем хлор [45]:





1,3,5-Трихлор-2,4,6-тринитробензол представляет собой кристаллический продукт с температурой плавления 187 °С

Впервые получен в 1887 г. [49] нитрованием 1,3,5-трихлорбензола смесью концентрированной азотной кислоты с олеумом. Относительно низкий выход продукта, а также дорогой исходный материал (1,3,5-тринитрохлорбензол) делают 1,3,5-трихлор-2,4,6-тринитробензол малодоступным продуктом.

1,3,5-Трихлорбензол готовят хлорированием анилина с последующим диазотированием и отщеплением диазогруппы в среде спирта. 1,3,5-Трихлор-2,4,6-тринитробензол готовят в небольших количествах для использования в качестве полупродукта при синтезе специальных взрывчатых веществ (инициирующих, термостойких)

В Германии на заводе в Грисгейме для приготовления 1,3,5-трихлор-2,4,6-тринитробензола был принят следующий процесс В реактор, содержащий 980 кг 40%-ного олеума, в течение 1 ч постепенно добавляли 100 кг твердого трихлорбензола и еще в течение 1 ч доводили температуру массы до 100 °С и выдерживали при перемешивании 2—3 ч

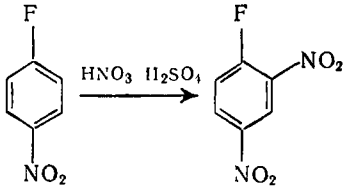
Затем охлаждали содержимое реактора до 50 °С и постепенно в течение 4 ч добавляли 300 кг 99%-ной азотной кислоты, поднимая температуру к концу слива до 100 °С, и при этой температуре выдерживали 8 ч, затем температуру в течение 6 ч поднимали до 140—145 °С. Более быстрый подъем температуры вызывал бурное разложение, и нитромассу приходилось спускать в аварийный чан При 145 °С массу выдерживали 45 ч В конце процесса продукт выделялся в виде кристаллов Содержимое нитратора охлаждали до 20 °С, и продукт отфильтровывали от отработанной кислоты, затем промывали и сушили при

100 °С Выход составлял 72% от теоретического Аналогичный режим указан в патенте ФРГ [49]

Из приведенных данных видно, что условия нитрования трихлорбензола мало отличаются от условий нитрования монохлорбензола Действительно, исследование кинетики нитрования моно- и полигалогенбензолов в серной кислоте показало, что полигалогенбензолы более реакционноспособны (этого можно было ожидать на основании принципа аддитивности) [50]

Нитропроизводные фторбензола

Мононитропроизводные фторбензола [51] получены еще в прошлом веке [52] В начале нашего столетия были синтезированы отдельные нитропроизводные фторбензола [53—55]. Голлеман [53, 54], Шварц [55] и Вюрц [56] получили 2,4-динитрофторбензол путем нитрования *п*-нитрофторбензола безводной серно-азотной кислотной смесью при 55 °С с последующим выдерживанием реакционной массы при 100 °С в течение 2 ч·



Выход динитропроизводного составлял 87%.

В последние 10—15 лет вновь возник интерес к фторнитросоединениям ароматического ряда. Синтез этих веществ в настоящее время ведут или прямым нитрованием фторбензола, или замещением хлора на фтор в хлорнитросоединениях.

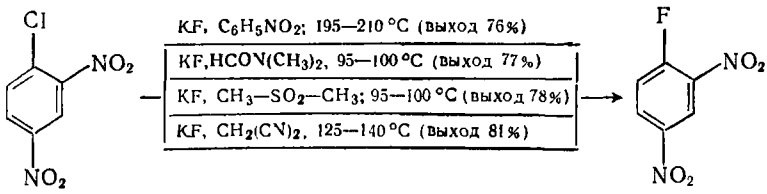
Нитрованием ароматических фторзамещенных получены следующие соединения [57]: 1,3,5-трифтор-2,4-динитробензол из 1,3,6-трифтор-2-нитробензола; 1,3,5-трифтор-2,4,6-тринитробензол из 1,3,5-трифтор-2,4-динитробензола; 1-фтор-2,4,6-тринитробензол из 1-фтор-2,4-динитробензола и 1,3-дифтор-2,4,6-тринитробензол из 1,3-дифтор-2,4-динитробензола. Нитрование в первом случае велось смесью 90%-ной азотной кислоты и 30%-ного олеума, в последних трех — смесью нитрата калия и 30%-ного олеума.

При нитровании 1-фтор-2,4-динитробензола смесью дымящей азотной кислоты и 60%-ного олеума получен 1-фтор-2,4,6-тринитробензол с выходом 60% от теоретического [58].

Нитрование *м*-дифторбензола смесью 95%-ной HNO_3 и 96%-ной H_2SO_4 приводит к получению 1,3-дифтор-4,6-динитробензола [59, 60]

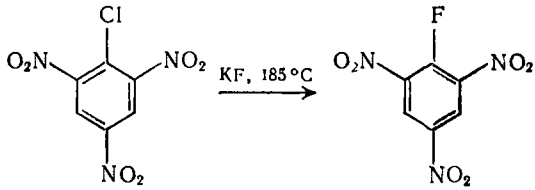
Нуклеофильным замещением хлора на фтор впервые в 1960 г был получен 1-фтор-2,4,6-тринитробензол обработкой 1-хлор-2,4,6-тринитробензола фторидом натрия и уксусной кислотой [59]. Позже эта реакция была изучена на примерах получения фтординитросоединений ароматического ряда [51]. Так, проводилось замещение хлора на фтор в хлорнитропроизводных фторидом калия в среде

различных растворителей [61]. Установлены следующие условия замещения хлора на фтор в 1-хлор-2,4-динитробензоле.



Действием фторида калия при 170—190 °C могут быть замещены на фтор атомы хлора, активированные двумя заместителями второго рода, стоящими в орто- и пара-положениях, одним из которых является нитрогруппа [62]. Скорость обмена хлора на фтор при действии на ароматические хлорнитросоединения фторидов щелочных металлов возрастает с увеличением атомного веса металлов [63]. Например, фториды рубидия и цезия являются значительно более сильными фторирующими агентами, чем фторид калия [64]. Разработан способ получения фторнитросоединений, содержащих в орто- и пара-положениях к атому фтора нитрогруппу, действием на хлорпроизводные фторида цезия при 190—200 °C [63]

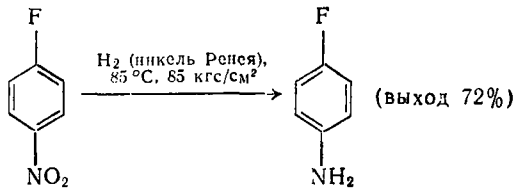
Ворожцов и Якобсон [63] получили 1-фтор-2,4,6-тринитробензол путем длительного нагревания при 185 °C 1-хлор-2,4,6-тринитробензола с безводным фторидом калия:



Фторнитробензолы отличаются от хлорнитробензолов более низкой температурой плавления. Так, температура плавления *n*-фторнитробензола 27 °C, 1-фтор-2,4-динитробензола 28,5 °C и 1-фтор-2,4,6-тринитробензола 35 °C, в то время как для подобных хлорнитропроизводных она равна 83, 53,4 и 83 °C соответственно. Реакционная способность их, особенно в реакциях нуклеофильного замещения, выше вследствие большего электроноотттягивающего влияния атома фтора. Например, 1-фтор-2,4-динитрофторбензол реагирует с метилатом калия в 600 раз быстрее, чем 1-хлор-2,4-динитробензол [54].

Большинство фторнитросоединений очень чувствительно к гидролизу [57]. Например, перекристаллизация трифтортринитробензола из растворителя, содержащего даже небольшие количества воды, приводит к образованию тринитрофлороглюцина [57]. С другой

стороны, при восстановлении *n*-фторнитробензола образуется *n*-фторанилин, а атом фтора остается незатронутым [65]:



ЛИТЕРАТУРА

1. Ingold C K, в кн Chemistry of Carbon Compounds, ed. Ridd E H, v. III, A, Amsterdam, 1954, p. 36.
2 Holleman A F, de Bruyn B R, Rec. trav. chim, **19**, 95 189 (1900)
3 McCormack H, Ind Eng Chem, **19**, 1333 (1927), Dey B B, J Sci Ind Res (India), **3**, 95 (1944)
4 Bieber H H, Schurig W. F, Ind. Eng Chem., **49**, 832 (1957).
5 Roberts J, Sanford J, Sixta F, Cerfontein H, Zagt R., J. Am Chem Soc, **76**, 4525 (1954).
6 Ingold C K, Bird M L, J Chem Soc. (London), **1938**, 918
7 Cox P R, Strachan A N, Chem Eng. Sci, **26**, № 7, 1013 (1971).
8 Поздышев В А, Левин Э С, ЖАХ, **14**, № 1, 128 (1959).
9 Ostromyslenskii I I, J. prakt Chem., **78**, 261 (1908)
10 Lauberheimer A, Ber, **7**, 1765 (1874), **8**, 1623 (1875); **9**, 760 (1870).
11 Molard L, Vaganay J, Mém poudres, **39**, 111 (1957)
12 Desvergnes L, Mem poudres, **19**, 217, 269 (1918—1922); **25**, 3, 291, 507, 1271 (1931)
13 Vongerichten E, Ber, **32**, 2571 (1899).
14 Zincke T, Ann der Chem, **330**, 361 (1904).
15 Zincke T, Wurker W, Ann der Chem., **341**, 365 (1905)
16 Zincke T, Weissplennig G, J prakt Chem, **85**, 211 (1912).
17. Frankland P, Garner W, J. Soc Chem Ind., **39**, 257 (1920); C., **III**, 792 (1920), герм пат 78309
18 Weel-Ter, Rec trav chim, **35**, 44 (1916).
19 Miller J, J Chem Soc (London), **1952**, 3550, Bunton C A., Robinson L, J Am Chem. Soc, **90**, № 22, 5965, 5972 (1968).
20 Kubota T, J Chem Soc. Japan, **52**, 404, 1064 (1932).
21 Urbański T, Chemistry and Technology of Explosives, v. I, Warszawa, 1964, p 449
22 Ulmann F, герм пат 199318, Ulmann F., Bieleckin J., Ber, 34, 2180 (1901), Ulmann F, Nadai G, Ber., **41**, 1870 (1908).
23 Griesshelm Chemische Fabrik, герм пат 78309, 1894
24 Boyer R, Spencer E Y, Wright G. F., Canad. J. Res, **24B**, 200 (1946).
25 Вейганд Хильгетаг, Методы эксперимента в органической химии, Изд «Химия», 1968. стр 230
26 Шутов Г М, Збарский В Л, Жилин В. Ф., Орлова Е. Ю., Научно-техническая конференция МХТИ, Тезисы докладов, Изд. МХТИ, 1964, стр 31
27 Orlova E Y, Shutov G M, Zbarskii V. L., Zhilin V F., Nitro compounds Proceedings of the International Symposium, Warszawa, 1963, Warszawa, 1964, стр 441
28 Шутов Г. М, Збарский В. Л., Жилин В. Ф., Орлова Е. Ю, ЖОХ, **33**, 3210 (1963).

29 Шутов Г М, Збарский В Л, Жилин В Ф, Орлова Е Ю, ЖОХ, **35**, 1358 (1965)
30 Шутов Г М Збарский В Л, Жилин В Ф, Орлова Е Ю, ЖОХ, **37**, 783 (1967)
31 Шутов Г. М, Жилин В Ф, Збарский В Л, Орлова Е Ю, Механизм реакций электрофильного и нуклеофильного замещения у ароматических и ненасыщенных атомов углерода, Тезисы докладов симпозиума, Изд АН СССР, Новосибирск, 1965, стр 118, 120, 124
32 Збарский В Л и др, Ж орг. хим, **7**, 310 (1971).
33 Kast H, Spreng und Zundstoffe, Braunschweig, 1921
34 Escudier H, Gaborıand R, C r, **266**, C, № 1, 27 (1968)
35 Farmer R C, J Chem Soc. (London), **1959**, 3433
36 Nietzkı R, Dietschy R, Ber., **34**, 55 (1901)
37 Flesch E, Monatsh, **18**, 760 (1897).
38 Ефремов Н. Н, Изв ИФХА АН СССР, **1**, 145 (1919).
39 Urbański T, Semeńczuk A, Górski W, Bull Acad Polon Sci, sér chim, **8**, 487 (1960).
40 Wedekind E., Ann. der Chem, **323**, 246 (1902).
41. Okoń K, Roczn Chem, **32**, 213, 713 (1958), Bull. Acad Polon Sci, sér. chim., **6**, 319 (1958)
42 Hodges F. W., J. Chem Soc (London), **1926**, 2417
43 Fanta P. E, Chem. Revs, **64**, № 6, 613 (1964)
44 Jungfleisch, Ann chim phys, [4], **15**, 231 (1868)
45 Körner G, Gazz chim ital, **318**, 354 (1874)
46 Morgan G T, Norman G. M., J Chem Soc. (London), **81**, 1378 (1902).
47 Holleman A F, Rec trav chim, **39**, 441 (1920)
48 Beilstein F, Kurbatov A, Ann der Chem, **182**, 97 (1876)
49 Jackson C W, Wing J F, J Am Chem Soc, **9**, 254 (1887), van Ryn J P, Rec trav chim, **45**, 258 (1926); пат ФРГ 977706, 1968
50 Coombes R G и др, J. Chem Soc. (London), **1970**, SB, № 2, 347, Hill M E, Taylor, Jr, J. Org Chem, **25**, № 6, 1037 (1960)
51. Гудлицкий М., Химия органических соединений фтора, Госхимиздат, 1961
52 Wallach O, Ann der Chem, **235**, 265 (1886)
53 Holleman A F, Rec. trav. chim, **22**, 257 (1903).
54 Holleman A F, Beckman J. W, Rec trav chim, **23**, 253 (1904)
55 Swarts F, Rec trav chim, **32**, 63 (1913)
56 Zahn H, Würz A, Angew Chem, **63**, 147 (1951)
57 Show G C, Seaton D L, J. Org. Chem, **26**, 5227 (1961)
58 Olah G, Pavlath P, Kuhn I., Varsany Gy, Acta Chim Acad Hung, **7**, 431 (1955); Siele V I, Warman M, J Org. Chem, **27**, 1910 (1962), пат США 2179605, 1939; англ пат 537010, 1941
59 Siele V. I, Matsuguma H. J., U S Dept Com Office Serv, P. B, Rept 145, 510, 1 (1960).
60 Ворожцов Н Н мл, Якобсон Г Г, Научные доклады высшей школы № 1, 122 (1958)
61 Finger G C, Kruse C W., J. Am. Chem Soc, **78**, 6034 (1956); Starz L D, Finger G. C., Chem. a. Ind, **29**, 1328 (1962); Jacobs R. L., J Org Chem, **36**, 242 (1971).
62 Ворожцов Н Н мл, Якобсон Г Г, ЖОХ, **27**, 1672 (1957), Ворожцов Н Н мл, Соколенко В А, Якобсон Г Г, Изв Сибирск отд АН СССР, № 10, 87 (1962)
63 Ворожцов Н Н мл, Якобсон Г. Г, ЖОХ, **31**, 3705 (1961).
64 Ворожцов Н Н мл, Якобсон Г Г. Хим наука и пром, **3**, 403 (1958).
65 Benington F, Shoop E, Poirier R, J Org Chem, **18**, 1506 (1953), Ворожцов Н Н., Якобсон Г. Г, Денисова Л И, ЖОХ, **31**, 1229 (1961).

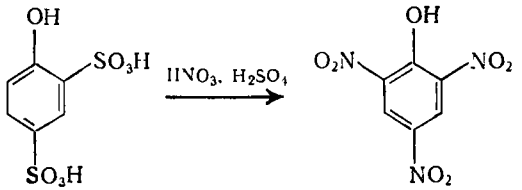
ТРИНИТРОФЕНОЛ И ДРУГИЕ НИТРОПРОИЗВОДНЫЕ ФЕНОЛОВ

Нитропроизводные фенолов, а также их соли находят применение в качестве взрывчатых веществ, полупродуктов органического синтеза и гербицидов.

Гидроксильные группы в фенолах сильно активируют ароматическое ядро в реакциях электрофильного замещения. В результате сильного эффекта сопряжения происходит повышение электронной плотности в орто- и пара-положениях ароматического ядра. Поэтому нитрование фенола можно осуществлять даже очень слабой кислотой; в этом случае атакующим агентом является менее активный по сравнению с NO_2^+ катион нитрозония NO^+, а нитрофенолы образуются в результате последующего окисления нитрозосоединений.

Такое нитрование называют каталитическим (роль катализатора выполняют окислы азота, поставляющие необходимый для реакции нитрозоний-катион).

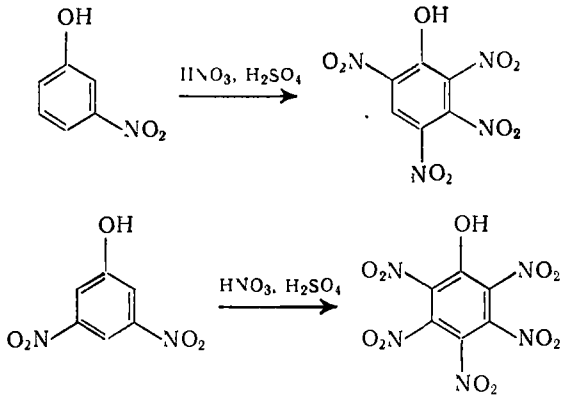
Однако на практике, как правило, предпочитают использовать для нитрования фенолов крепкие кислоты, что позволяет проводить процесс в аппаратах из черных металлов. В этом случае, чтобы уменьшить потери фенолов в побочных окислительных реакциях, их предварительно ацилируют или переводят в сульфокислоты, вызывая тем самым резкое снижение электронодонорной способности ароматического ядра. Нитрование фенолов в виде сульфокислот представляет собой типичный случай заместительного нитрования, когда нитрогруппа вытесняет уже имеющийся в ядре заместитель



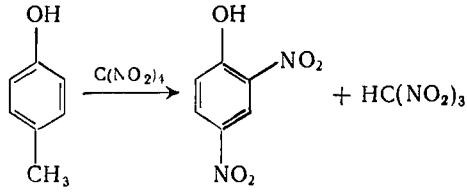
Замещению сульфогруппы способствует разбавление реакционной смеси водой, т. е. уменьшение кислотности среды. Это позволяет предположить, что заместительному нитрованию по сульфогруппе предшествует ее ионизация или протодесульфирование. Наличие двух и даже трех сульфогрупп в ядре фенола не приводит к полному подавлению окислительных процессов: более 10% фенола теряется, окисляясь до щавелевой кислоты.

Интересные возможности получения нитрофенолов открывает также метод окислительного нитрования азотной кислотой в присутствии ртути (стр 78).

В алкилбензолах степень активации ядра недостаточна для получения тетра- и пентанитропроизводных прямым нитрованием, последние легко образуются при нитровании соответствующих нитрофенолов.



Другим примером, характеризующим влияние степени активации ароматического ядра в фенолах, может служить нитрование их тетранитрометаном в щелочной среде (в реакции, возможно, участвует феноксидный анион, так как максимальная скорость нитрования наблюдается при pH среды, соответствующем p*K* нитруемого фенола):



Присутствие нитрогрупп в ядре фенолов резко усиливает кислотные свойства гидроксильной группы. Особенно сильно это проявляется в о- и *п*-нитрофенолах Тринитрофенол и тринитрорезорцин представляют собой кислоты, сравнимые по силе, например, с соляной.

Ионизация нитрофенолов сопровождается желтым окрашиванием растворов, что используется при фотоколориметрическом определении нитрофенолов.

Полинитрофенолы легко образуют устойчивые соли с металлами, отличающиеся повышенной чувствительностью к механическим воздействиям.

Гидроксильная группа в нитрофенолах способна образовывать простые и сложные эфиры, а также замещаться на хлор при действии PCl_5 или хлорангидридов минеральных кислот в присутствии третичных аминов.

Активированные нитрогруппы в тетра- и пентанитрофенолах легко замещаются при действии различных нуклеофильных агентов. Это свойство используют для синтеза тринитрофенолов, содержащих функциональные группы в мета-положении.

Впервые тринитрофенол был получен Вульфом [1] в 1771 г. действием азотной кислоты на индиго. Этому веществу за его кислотные свойства и горький вкус (от греческого «пикрос» — горький) дано название пикриновой кислоты. В 1847 г. этот же продукт получил Лоран [2] нитрованием фенола. Сравнительно доступное исходное сырье позволило наладить производство пикриновой кислоты [3], которая использовалась как желтый краситель для шерсти и шелка. О взрывчатости пикриновой кислоты в то время не было известно.

В 1830 г. Вельтер [4] предложил применять калиевую и аммониевую соли пикриновой кислоты как составную часть взрывчатых смесей, приготовленных на калиевой селитре.

В 1873 г. Шпренгель [5] открыл способность пикриновой кислоты взрываться от гремучертутного капсюля-детонатора, и Тюрпен [6] предложил использовать ее в самостоятельном виде для заливки артиллерийских снарядов.

С 1886 г. пикриновая кислота стала широко применяться для снаряжения снарядов во Франции под названием мелинит, с 1888 г. в Англии под названием лиддит, в Японии под названием шимоза, в Германии под обозначением с/88 и с 1894 г в России под названием мелинит [7].

Благодаря тому что пикриновая кислота явилась первым взрывчатым веществом, которое, обладая большой силой и бризантностью, менее опасно при хранении и применении, чем известные до этого в военной практике дымный порох, нитроглицерин и пироксилин, производство ее сразу же приняло очень широкий размах.

В России производство пикриновой кислоты было впервые организовано в 1894 г. на Охтинском заводе (завод сгорел в 1907 г.) и несколько позже, во время первой мировой войны, еще на трех заводах. На двух заводах пикриновую кислоту изготовляли из фенола, а на третьем — из бензола через динитрохлорбензол [7, 8]

К концу первой мировой войны в России вырабатывалось пикриновой кислоты около 10 000, в Германии около 25 000, в Англии и во Франции по 50 000 т/год.

Однако размеры производства пикриновой кислоты уже в начале двадцатого столетия стали уменьшаться вследствие таких отрицательных свойств пикриновой кислоты, как взаимодействие с оболочкой снаряда, приводящее к образованию высокочувствительного к удару пикрата железа, и невозможность использования ее для приготовления аммонитов.

В настоящее время тротил почти полностью вытеснил пикриновую кислоту как взрывчатое вещество, и производство ее в мирное время ограничивается потребностью для производства красителей и хлорпикрина. В военное же время значение пикриновой кислоты как взрывчатого вещества сохраняется. Об этом, в частности, свидетельствуют исследования, направленные на рационализацию существующих и разработку новых способов получения пикриновой кислоты. Особенно большое внимание в послевоенные годы уделе-

но получению пикриновой кислоты непосредственно из бензола методом окислительного нитрования

Во время второй мировой войны над проблемой более рентабельного получения пикриновой кислоты методом окислительного нитрования бензола в присутствии ртутного катализатора работал ряд крупных ученых: в Советском Союзе Лапгев и Титов [9], в США Даннинг, Робертсон, Вестхеймер и др. [10, 11].

Во время второй мировой войны в Германии было изготовлено 33 000 т пикриновой кислоты. В Японии также пикриновую кислоту получали в довольно больших количествах [12].

Химия процессов получения, свойства и области применения нитропроизводных фенола

Нитропроизводные фенола, в частности тринитрофенол, в заводской практике получают из фенола или бензола (через динитрохлорбензол). Каждый из способов имеет свои преимущества. В мирное время они позволяют изготовлять весьма ценные полуфабрикаты в виде динитрофенола и динитрохлорбензола, которые находят широкое применение в производстве красителей.

Исходный продукт фенол C_6H_5OH представляет собой бесцветное или окрашенное в розовый цвет кристаллическое вещество с температурой плавления 40,9 °С и кипения 182 °С. Плотность фенола при 50 °С 1,0466. Теплоемкость 0,561 ккал/(кг·°С); скрытая теплота испарения при температуре кипения 114 ккал/кг; температура самовоспламенения паров в воздухе 430 °С.

Фенол содержится в каменноугольной смоле в количестве 20—25%. Большая потребность в феноле ряда отраслей химической промышленности (пластических масс, анилинокрасочной, лакокрасочной и др) вызвала необходимость в создании крупных производств синтетического фенола

В современных способах синтеза фенола исходным веществом является бензол Фенол получают следующими четырьмя методами

1 Сплавлением натриевой соли бензолсульфокислоты со щелочью Основные стадии процесса

а) сульфирование бензола

$$C_6H_6 + H_2SO_4 \rightleftharpoons C_6H_5SO_3H + H_2O$$

б) образование натриевой соли бензолсульфокислоты

$$2C_6H_5SO_3H + Na_2SO_3 \longrightarrow 2C_6H_5SO_3Na + SO_2 + H_2O$$

в) сплавление натриевой соли бензолсульфокислоты с едким натром

$$C_6H_5SO_3Na + 2NaOH \longrightarrow C_6H_5ONa + Na_2SO_3 + H_2O$$

г) разложение фенолята

$$2C_6H_5ONa + SO_2 + H_2O \longrightarrow 2C_6H_5OH + Na_2SO_3$$

2 Гидролизом хлорбензола щелочью по реакции

$$C_6H_5Cl + 2NaOH \longrightarrow C_6H_5ONa + NaCl + H_2O$$

с последующим разложением фенолята натрия кислотой (соляной или серной)

$$C_6H_5ONa + HCl \longrightarrow C_6H_5OH + NaCl$$

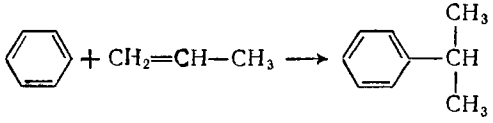
Гидролиз ведут 10% водным раствором едкого натра под давлением 200—250 кгс/см² при 300—350 °С

3 Каталитическим гидролизом хлорбензола водяным паром Гидролиз проводят при 450—500 °С над катализатором (силикагель и др)

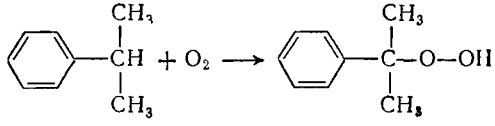
$$C_6H_5Cl + H_2O \longrightarrow C_6H_5OH + HCl$$

4 Разложением гидроперекиси изопропилбензола. При этом методе получаются сразу два ценных продукта — фенол и ацетон * Процесс проводят в три стадии·

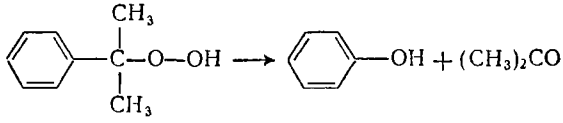
а) получение изопропилбензола (кумола) алкилированием бензола пропиленом



б) окисление изопропилбензола воздухом (в водно-щелочной эмульсии под давлением при 130 °С) до гидроперекиси (цепная реакция):



в) разложение гидроперекиси изопропилбензола на фенол и ацетон:



Каменноугольный фенол содержит крезолы и другие примеси.

Фенол, предназначенный для получения тринитрофенола, должен представлять собой бесцветный или слабо-розовый кристаллический продукт с температурой застывания не ниже 39,5 °С.

Фенол и вода хорошо взаимно растворимы (рис. 78). Критическая температура расслоения 68,3 °С, выше нее фенол и вода смешиваются в любых отношениях. При длительном соприкосновении с воздухом фенол, окисляясь, принимает красноватую окраску, а поглощая влагу из воздуха, расплывается.

Фенол является слабой кислотой и, реагируя со щелочами, дает соли, называемые фенолятами. Так, он легко растворяется в водных растворах едкого натра и едкого кали с образованием

---

* Этот метод, разработанный на основе исследований советских ученых, является наиболее экономичным В СССР первый завод большой мощности был введен в эксплуатацию в 1949 г., в США это производство было начато в 1953 г [13].

фенолятов по уравнению:

$$C_6H_5OH + NaOH \longrightarrow C_6H_5ONa + H_2O$$

С содой фенол не взаимодействует.

При работе с фенолом следует помнить, что он является сильным ядом, кроме того, попадая на кожу, разъедает ее, вызывая трудноизаживающие язвы

Фенол значительно реакционноспособнее бензола и толуола, он легко сульфируется и нитруется. Нитрование слабой азотной кислотой представляет собой автокаталитический процесс и обусловливается образованием азотистой кислоты при вторичных реакциях [14].

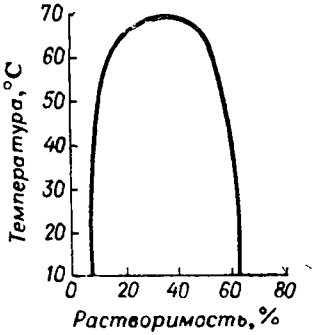


Рис. 78. Влияние температуры на растворимость фенола в воде.

Мононитрофенолы

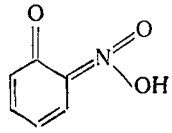
При нитровании фенола азотной кислотой получается смесь о- и *п*-нитрофенола. Температура, при которой проходит нитрование, влияет на состав нитрофенолов, с повышением температуры увеличивается выход орто-изомера. Аналогично идет реакция и при применении для нитрования смеси азотнокислого натрия или калия и разбавленной серной кислоты [15]. *м*-Нитрофенол не образуется при прямом нитровании фенола, и его обычно получают из *м*-нитроанилина через диазосоединение. Теплота нитрования фенола до о- и *п*-нитрофенола 35,0 ккал/моль.

Физические свойства изомеров мононитрофенола приведены ниже:

	о-	*м*	*п*
Температура плавления, °С	45	96	114
Температура кипения, °С	214,5	194 (70 мм рт. ст.)	Возгоняется
Внешний вид	Кристаллы желтого цвета	Бесцветные кристаллы	Бесцветные кристаллы (раствор щелочи окрашен в желтый цвет)

о-Нитрофенол отличается от *м* и *п*-нитрофенола окраской кристаллов и резким запахом, напоминающим запах нитробензола; кроме того, в отличие от других изомеров, он легко перегоняется с водяным паром Причиной окраски, по Ганчу, является склонность о-нитрофенола к образованию *аци*-формы, имеющей хиноидное

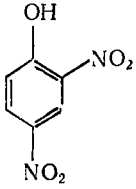
строение:



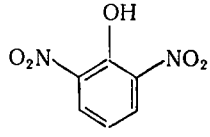
Теплота образования о-нитрофенола 63,4, *п*-нитрофенола 66,3 ккал/моль [16]. Теплота нитрования о- и *п*-нитрофенола до 2,4-динитрофенола 24,5 ккал/моль *м* и *п*-Нитрофенолы взаимодействуют с серной кислотой, образуя молекулярные соединения, плавящиеся при 85 и 90 °С соответственно *о*-Нитрофенол не дает таких соединений [17].

Динитрофенолы

При нитровании о- и *п*-нитрофенола получаются α(или 2,4)- и β(или 2,6)-динитрофенолы:

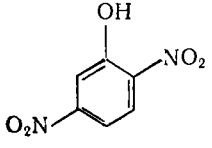


α изомер
т. пл. 113—114 °С

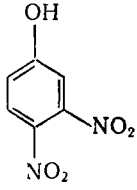


β изомер
т. пл. 62—63 °С

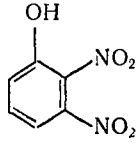
Остальные четыре изомера: γ (или 2,5)-, δ(или 3,4)-, ε(или 2,3)- и ν(или 3,5)-динитрофенолы — получают косвенными методами:



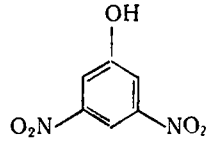
γ изомер
т. пл. 104—108° С



δ изомер
т. пл. 134 °С



ε-изомер
т. пл. 114 °С



ν изомер
т. пл. 122 °С

Впервые технический динитрофенол был получен нитрованием фенола Лоре ном [2], показавшим, что продукт представляет собой смесь 2,4- и 2,6-динитро фенолов

Корнер [18] получил чистый 2,4-динитрофенол нитрованием *п*-нитрофенола, а Армстронг [19] приготовил 2,6-динитрофенол нитрованием *о*-нитрофенола.

п-Нитрофенол легко нитруется 54%-ной азотной кислотой до 2,4-динитро фенола, а *о*-нитрофенол — значительно труднее и дает смесь 2,6- и 2,4-динитрофенолов [20]. Изомеры можно разделить дистилляцией (2,4-изомер более летуч, чем 2,6-) или используя различную растворимость в воде их бариевых солей (бариевая соль 2,4 изомера растворяется значительно легче бариевой соли 2,6-изомера)

Изомеры γ-, δ- и ε-динитрофенола были получены нитрованием *м* нитрофенола [21] и разделены с использованием различной растворимости их бариевых

солей в воде. Изомеры могут быть также разделены селективной экстракцией смесью из спирта и бензола, к которой в конце процесса добавляют 25%-ную уксусную кислоту.

2,4-Динитрофенол — кристаллическое вещество светло-желтого цвета с температурой затвердевания 112,5 °С и плотностью $\rho_1^{21} = 1{,}683$. При осторожном нагревании до 70 °С он медленно возгоняется. 2,6-Динитрофенол имеет температуру затвердевания 62,5 °С, он более устойчив, чем 2,4-изомер.

Теплота образования 2,4-динитрофенола 69,9 ккал/моль [16] и теплота его нитрования до тринитрофенола 12,9 ккал/моль.

Таблица 31

Растворимость динитрофенолов в органических растворителях (г/100 мл растворителя)

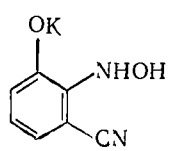
Растворитель	2,4-Динитрофенол		2,6-Динитрофенол
	15 °С	50 °С	14 °С
Метиловый спирт	4,976	16,92	14,735
Этиловый спирт	3,046	11,32	6,502
Этиловый спирт абсолютный	3,767	13,29	5,492
Бензол	6,386	25,67	33,654
Толуол	6,363	19,98	28,297
Этиловый эфир	3,065	7,19	8,761
Ацетон	35,899	98,33	162,209
Этилацетат	15,518	39,49	68,805
Хлороформ	5,393	19,83	31,845
Четыреххлористый углерод	0,423	1,78	0,690

В табл. 31 показана растворимость 2,4- и 2,6-динитрофенолов в органических растворителях [22]. Ниже приведена растворимость динитрофенолов в воде (г/100 мл воды) при различной температуре [22]:

	8 °С	15 °С	18 °С	50 °С	100 °С
2,4-Динитрофенол	0,00014	—	0,00507	—	0,04760
2,6-Динитрофенол	—	0,03150	—	0,51210	1,2200

2,4-Динитрофенол дает эвтектические смеси с антраценом и фенантреном [23], с нафталином и аценафтеном образует молекулярные соединения с температурой плавления 91,7 и 86 °С соответственно [23-25].

С водным раствором цианистого калия (при 160 °С) 2,4-динитрофенол образует красные кристаллы калиевой соли *м*-пурпурной кислоты:



С бромом он образует 2,4-динитро-6-бромфенол (т. пл 119 °С), с Na_2S — черный краситель, с $POCl_3$ в присутствии пиколина или лутидина — 1-хлор-2,4-динитробензол [26] и с концентрированной азотной кислотой — тринитрофенол. С металлами, их окислами и углекислыми солями 2,4-динитрофенол образует соли, нерастворимые в бензоле и слаборастворимые в воде. Большинство солей содержит кристаллизационную воду. Свойства их изучены Урбанским [27].

Как взрывчатое вещество динитрофенол подобен динитробензолу. В самостоятельном виде он не применяется. Во время первой мировой войны во Франции применялся сплав из 40% динитрофенола и 60% пикриновой кислоты 2,4-Динитрофенол находит широкое применение как промежуточный продукт при синтезе пластических масс, органических красителей и пикриновой кислоты.

Тринитрофенолы

Основной изомер — 2,4,6-тринитрофенол, или пикриновая кислота, представляет собой кристаллическое вещество, существующее в двух полиморфных формах; кристаллы из спиртового раствора имеют орторомбическую форму, светло-желтый цвет, температуру затвердевания 121,3 °С и плавления 122,5 °С [28]. Плотность кристаллической пикриновой кислоты 1,763, жидкой 1,580 (при 124 °С). Гравиметрическая плотность 0,9—1,0, плотность литой пикриновой кислоты 1,61—1,67. При прессовании под давлением 2000 кгс/см² получается продукт плотностью 1,63. Повышением давления до 4125 кгс/см² можно увеличить плотность до 1,74. Пикриновая кислота практически негигроскопична. При расплавлении она немного возгоняется: давление паров при 195 °С 2 мм рт. ст., при 225 °С 50 мм рт. ст. [28].

Ниже показана растворимость пикриновой кислоты в воде [29—31]:

Температура, °С	0	10	20	30	40	50
Растворимость, г/100 г воды	0,67	0,80	1,10	1,38	1,75	2,15
Температура, °С	60	70		80	90	100
Растворимость, г/100 г воды	2,77	3,35		4,22	5,44	6,75

Ввиду заметной растворимости пикриновой кислоты в горячей воде для промывки используют холодную воду. Установлено, что в водном растворе пикриновая кислота частично ассоциирована [32].

Пикриновая кислота растворяется в ацетоне [33], этиловом эфире, метиловом спирте, глицерине, хлороформе, сероуглероде. Ее растворимость в органических растворителях приведена в табл. 32.

Для производственной практики интерес представляет растворимость пикриновой кислоты в воде и серной кислоте (табл 33).

Коэффициент распределения пикриновой кислоты между слоями органического растворителя и воды зависит от количества растворенной пикриновой кислоты [34] Коэффициент распределения K был рассчитан Миндовичем [35] по

Таблица 32

Растворимость пикриновой кислоты в серной (г/100 г кислоты)

Концентрация серной кислоты %	Температура, °С			Концентрация серной кислоты, %	Температура, °С		
	18	50	80		18	50	80
0	1,184	2,389	4,541	50,5	0 429	0,645	1,104
4,7	0,142	0,368	1,251	69,7	0,928	1,424	2,203
10,0	0,691	0,265	0,727	87,9	2,461	5,826	7,610
18,0	0,049	0,214	0,561	97,4	7,532	12,785	24,024
25,5	0,092	0,230	0,587	100,0	10,180	16,230	25,860

Таблица 33

Растворимость пикриновой кислоты в органических растворителях (%)

Растворитель	Температура °С											
	15	20	27	35	38	42	48	51	56	61	65	78
Этиловый спирт	—	5,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	40
Дихлорбензол . .	—	3,45	—	—	—	—	—	—	—	8,4	—	—
Нитробензол . .	—	28,3	—	33,3	—	38,3	—	42,5	46,2	—	—	—
Дихлорэтан . . .	9,1	—	12,3	14,3	16,7	—	22,7	—	29,4	—	39,7	—
Бензол	6,8	8,8	11,4	17,6	—	23,5	—	—	33,5	—	41,7	50

уравнению Нернста — Шилова $K = c_1^n / c_2$, где n — показатель степени, не зависящий от температуры, c_1 и c_2 — концентрации

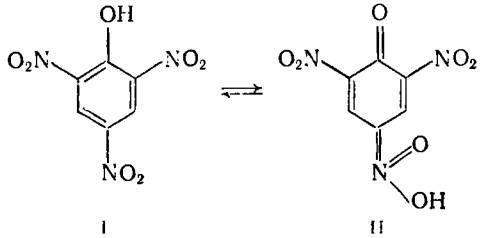
Результаты расчета приведены ниже

Температура °С	10	30	50	70
$K \cdot 10^2$ для системы бензол — вода ($n = 1{,}727$)	1,563	1,892	2,275	2,673
Температура, °С	20	40	60	80
$K \cdot 10^2$ для системы толуол — вода ($n = 1{,}667$)	1,875	2,323	2,884	3,532
для системы хлорбензол — вода ($n = 1{,}674$)	2,421	2,965	3,548	4,416

Теплота кристаллизации пикриновой кислоты согласно работе [16] 4,3 ккал/моль, а согласно работе [36] 4 66 ккал/моль, теплоемкость 0,234 кал/(г °С) [37] Теплота сгорания пикриновой кислоты 621,2 ккал/моль и теплота образования 63 3 ккал/моль, или 276 4 ккал/кг [16]

Водные растворы пикриновой кислоты имеют желтый цвет, в то же время растворы пикриновой кислоты в серной кислоте и лигроине бесцветны. Подобное явление характерно и для кристаллов пикриновой кислоты Обычная производственная пикриновая кислота окрашена в желтый цвет, пикриновая же кислота, перекристаллизованная из соляной или серной кислоты, почти бесцветна.

Есть несколько предположений о причине различного окрашивания пикриновой кислоты Считают, что недиссоциированная пикриновая кислота бесцветна, а ионы $[C_6H_2(NO_2)_3O]^-$ окрашены в желтый цвет По другим воззрениям, окраска нитрофенолов, в том числе и пикриновой кислоты, зависит от существования их в двух таутомерных формах — бензоидной (I) и хиноидной (II)



I II

Обе эти формы находятся в равновесии, которое сдвинуто в сторону образования хиноидной формы Хиноидная форма пикриновой кислоты окрашена, а бензоидная бесцветна По мнению Ганча соли нитрофенолов имеют хиноидную форму

Пикриновая кислота и ее растворы окрашивают ткани животного происхождения (шерсть, шелк, волосы, кожу) в желтый цвет.

Подобно другим полинитросоединениям пикриновая кислота легко образует продукты присоединения [38], например дает аддукты со следующими соединениями (молекулярное отношение 1 : 1).

	Т пл. °С
Антрацен	~141
Бензол	81
Флуорен	81
Нафталин	150
Фенол	85
Резорцин	100
Пирокатехин	124
о-Крезол	89,8
п-Крезол	65,6
Тимол	96,8
β-Нафтол	145,8
Трифенилкарбинол	138,5
Ацетофенон	50
Бензофенон	27 (легко разл.)
α-Бензолнафталин	97,0
α-Хлорнафталин	125,7
α-Бромнафталин	35,0
α-Нитронафталин	55
β-Хлорнафталин	81,5
Аценафтен	160,8
Фенантрен	132,8
Ретен	120,9

С двумя молекулами *п*-крезола пикриновая кислота образует соединение с температурой плавления 61,6 °С, с салициловым альдегидом дает два соединения, с одной молекулой — плавящееся при 55 °С и с двумя молекулами — при 35 °С

Характерную реакцию на пикриновую кислоту дает KCN, образуя с ней изопурпурную кислоту — соединение, окрашенное в крас-

ный цвет (качественное определение малых количеств пикриновой кислоты). При восстановлении пикриновая кислота превращается в триаминофенол. Этой реакцией пользуются для освобождения от пикриновой кислоты промывных вод, которые загрязняют и отравляют водоемы.

Азотная кислота растворяет пикриновую кислоту, практически с ней не взаимодействуя, но при кипячении окисляет до щавелевой кислоты [39]. Сильное окисляющее действие оказывает на пикриновую кислоту персульфат аммония:

$$C_6H_2(NO_2)_3OH \xrightarrow{(NH_4)_2S_2O_8} CO_2 + HNO_3 + HCN$$

Гипохлориды (белильная известь) в присутствии воды превращают пикриновую кислоту в хлорпикрил:

$$C_6H_2(NO_2)_3OH + 11HOCl \xrightarrow{85\ ^\circ C} 3CCl_3NO_2 + 3CO_2 + 6H_2O + 2HCl$$

Пикриновая кислота является несколько более сильной, чем угольная. Она реагирует с карбонатами с выделением CO_2 и образованием пикратов. В присутствии влаги пикриновая кислота разлагает нитраты клетчатки и глицерина, а также аммиачную селитру, отщепляя HNO_3. Поэтому нельзя применять ее в смеси с этими компонентами. В присутствии влаги она реагирует почти со всеми металлами (кроме олова и благородных металлов), давая соли (пикраты), с окислами или карбонатами металлов взаимодействует легче, чем с металлами [40].

Большинство пикратов растворимы в воде лучше пикриновой кислоты, но все они нерастворимы в сухом бензоле. Этим свойством пользуются для определения пикратов в пикриновой кислоте.

Все пикраты — твердые кристаллические вещества, обладающие значительно большей чувствительностью к удару и трению, чем пикриновая кислота. Наибольшую чувствительность имеют пикраты свинца, серебра и железа. По чувствительности к механическим воздействиям пикрат свинца подобен азиду свинца. Наименьшей чувствительностью обладают пикраты натрия и аммония. Последний применяется для снаряжения снарядов.

Чувствительность пикратов к удару показана в табл. 34.

В процессе производства пикриновой кислоты пикраты могут образовываться при промывке и сушке вследствие наличия солей в промывной воде Соли, реагируя с пикриновой кислотой, дают пикраты, которые остаются в пикриновой кислоте тем в большем количестве, чем хуже был проведен отжим Поэтому при промывке пикриновой кислоты следует применять мягкую воду (не содержащую солей), а перед отправкой на сушку продукт следует хорошо отжать от промывной воды на эбонитовой или медной луженой центрифуге. Во избежание образования пикратов при соприкосновении промытой пикриновой кислоты с металлами, в промывном и сушильном отделениях аппаратура должна быть, по возможности, не металлической или из определенных металлов (алюминий, луженая медь, бронза).

Таблица 34

Чувствительность к удару и температура вспышки пикратов

Взрывчатое вещество	Высота падения груза (2 кгс), см	Температура вспышки, °С
Пикрат натрия	80	360
Пикрат цинка	60	315
Пикрат меди	7	310
Пикрат железа	7	300
Пикрат свинца	5	260
Пикрат серебра	5	—
Азид свинца	4	—
Гремучая ртуть	2	210

Возможность получения пикратов при прямом взаимодействии пикриновой кислоты с металлами в процессе нитрования исключается вследствие наличия в нитромассе серной кислоты. Образование пикратов может происходить при взаимодействии пикриновой кислоты с основаниями и солями щелочноземельных металлов, содержащихся в цементе, поэтому применение цементных полов в производстве пикриновой кислоты недопустимо.

При насыщении водного раствора пикриновой кислоты аммиаком получается пикрат аммония. Пикрат аммония представляет собой кристаллическое вещество (желтого или красного цвета у различных модификаций) плотностью 1,72, плавящееся при 265—270 °С [28] и имеющее температуру вспышки 290 °С. Пикрат аммония хорошо растворяется в кипящей воде (при 100 °С 74,8 г в 100 г воды) и хуже в холодной (при 20 °С 1, 1 г в 100 г воды). Он значительно гигроскопичнее пикриновой кислоты и при хранении во влажной атмосфере в течение месяца поглощает более 5% воды. В бензоле нерастворим. Совершенно сухой пикрат аммония почти не взаимодействует с металлами и их окислами, влажный взаимодействует, но медленнее, чем пикриновая кислота.

Пикрат аммония — сравнительно малостойкое вещество, при нагревании его до 220 °С начинается энергичное разложение с выделением аммиака:

$$C_6H_2(NO_2)_3ONH_4 \rightleftharpoons C_6H_2(NO_2)_3OH + NH_3$$

Эта реакция идет и при более низкой температуре. Если аммиак удалять из сферы реакции, то возможно значительное разложение пикрата аммония (а следовательно, накопление пикриновой кислоты при долговременном хранении пикрата в негерметичной укупорке).

В США пикрат аммония получают в заводском масштабе следующим образом: при нагревании растворяют 1 вес. ч. пикриновой кислоты в 10—12 вес. ч. воды и добавляют 20% раствор аммиака до полной нейтрализации (0,4—0,5 вес. ч.), по охлаждении выпадает пикрат аммония, который отфильтровывают, промывают и сушат.

Раньше на основе пикрата аммония приготовляли аммонит состава 72% NH_4NO_3 и 28% пикрата («громобой» или «мансит»). В США пикратом аммония снаряжали (методом прессования) бронебойные и фугасные снаряды.

Пикрат аммония менее чувствителен к удару, чем пикриновая кислота, он взрывается при падении 2 кгс груза с высоты 100 см. Теплота взрывчатого разложения его 800 ккал/кг, скорость детонации (при $\rho = 1{,}63$) 7150 м/с.

С органическими основаниями пикриновая кислота тоже образует пикраты. Так, для количественного определения пикриновой кислоты используется акридинпикрат $C_{13}H_9 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, плохо растворимый в воде, бензоле и спирте.

Количественное определение пикриновой кислоты может быть осуществлено с помощью нитрона, с которым пикриновая кислота дает плохо растворимый в воде пикрат.

Пикриновая кислота ядовита, поэтому при работе с ней необходимо соблюдать осторожность.

Пикриновая кислота в чистом виде очень стойка при обычных температурах хранения. Небольшое количество ее можно даже подвергнуть возгонке, нагревая до 125—130 °С. При 160 °С наблюдается слабое разложение пикриновой кислоты с выделением газов, а при 300—310 °С происходит воспламенение. Зажженная пикриновая кислота на открытом воздухе или в деревянной укупорке медленно сгорает коптящим пламенем.

При соприкосновении горящей расплавленной пикриновой кислоты с железом, гашеной известью или раствором солей тяжелых металлов и т. п. происходит взрыв всей массы, видимо вследствие образования высокочувствительных к удару пикратов. При быстром нагревании в замкнутой оболочке до 300 °С пикриновая кислота взрывает.

Пикриновая кислота чувствительнее к удару, чем тротил. Она взрывает при падении 2 кгс груза с высоты 80 см.

Примесь кремнезема значительно увеличивает ее чувствительность к удару:

Содержание кремнеземистого песка в пикриновой кислоте, %	0	0,25	0,50
Полный взрыв *, %	25	60	100

* Число испытаний в каждом случае 25, груз 10 кгс, высота 25 см.

В прессованном или литом виде пикриновая кислота менее чувствительна, чем в порошкообразном.

Взрывчатые свойства пикриновой кислоты следующие:

Объем газообразных продуктов взрыва, л/кг	730 [41]
Теплота взрыва, ккал/кг	960 [42]
	935 [41]
Температура взрыва, °С	3300—3500
Расширение в бомбе Трауцля, мл	350
Бризантность по Гессу, мм	16
Скорость детонации (при $\rho = 1{,}56$), м/с	7350 [43]

Для снаряжения боеприпасов пикриновую кислоту применяют в чистом виде и в смесях с динитросоединениями. Добавки динитросоединений снижают чувствительность пикриновой кислоты к механическим воздействиям и позволяют снаряжать сплавами снаряды больших калибров.

Из сплавов пикриновой кислоты наибольшее распространение имели: «французская смесь» (80% пикриновой кислоты и 20% динитронафталина) с температурой плавления 104 °С, «русская смесь» (51,5% пикриновой кислоты и 48,5% динитронафталина) с температурой плавления 82—87 °С, сплав, состоящий из 60% пикриновой кислоты и 40% динитрофенола, с температурой плавления 85 °С и сплав, состоящий из 60% тринитрокрезола и 40% пикриновой кислоты, с температурой плавления 85 °С. Применение легкоплавких сплавов позволяет, не прибегая к значительному перегреву, снаряжать боеприпасы расплавленными взрывчатыми веществами.

Во время второй мировой войны в Германии пикриновая кислота применялась для снаряжения ручных гранат, детонаторов, авиационных бомб (в смеси с динитронафталином) и некоторых специальных снарядов (разрывные дымообразующие снаряды).

При применении пикриновой кислоты для снаряжения снарядов особое внимание должно быть уделено полной изоляции ее от корпуса снаряда и взрывателя. Раньше внутреннюю поверхность снаряда покрывали полудой или лаком. Такой способ, вследствие трудности контроля качества покрытия, не дает полной гарантии изоляции пикриновой кислоты. Более надежным способом изоляции пикриновой кислоты от металла оболочки является футлярный способ снаряжения. Разрывной заряд пикриновой кислоты помещается в неметаллический футляр и в таком виде хранится отдельно от корпуса снаряда. Сборка их производится незадолго до применения. Этот способ применялся в Японии еще в русско-японскую войну.

Технология производства тринитрофенола

В промышленности пикриновую кислоту получают нитрованием фенола или динитрофенола, полученного гидролизом хлординитробензола.

Производство пикриновой кислоты из фенола. Закономерности процесса

Фенол можно непосредственно нитровать лишь очень разбавленными кислотами, что технически трудно и невыгодно. Нитрование же фенола кислотной смесью даже средней крепости почти невозможно, так как высокая скорость реакции и вследствие этого быстрое выделение тепла вызывают его окисление и осмоление. Для предотвращения этих процессов фенол предварительно

сульфируют, получая менее реакционноспособное соединение — фенолсульфокислоту Кроме того, при нитровании последней тепловой эффект процесса ниже, чем при прямом нитровании фенола

Сульфирование фенола. При действии на фенол серной кислоты в молекуле его можно заместить один, два, а иногда и три водородных атома на сульфогруппу Количество вступающих сульфогрупп зависит главным образом от концентрации и количества кислоты и в меньшей степени от температуры и времени взаимодействия.

Реакция сульфирования

$$C_6H_5OH + H_2SO_4 \rightleftharpoons C_6H_4(OH)(SO_3H) + H_2O$$

сопровождается выделением воды, разбавляющей серную кислоту, и, кроме того, является обратимой *.

Согласно последним работам (например, [44]) активным сульфирующим агентом в водной серной кислоте является катион HSO_3^+ или мономер серного ангидрида SO_3 (возможно, сернокислотный сольват его), а в олеуме также димер трехокиси серы (S_2O_6), находящийся там в виде сольвата трисерной кислоты Образуются эти частицы по уравнениям

$$2H_2SO_4 \rightleftharpoons SO_3 + H_3O^+ + HSO_4^-$$

$$4H_2SO_4 \rightleftharpoons S_2O_6 + 2H_3O^+ + 2HSO_4^-$$

$$H_2SO_4 + SO_3 \rightleftharpoons H_2S_2O_7 \overset{H^+}{\rightleftharpoons} H_2SO_4 + HO-\overset{+}{S}\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow O\end{matrix}$$

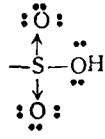
Сульфирование идет, по-видимому, подобно нитрованию в две ступени:

$$ArH + SO_3 \underset{k_2\ (\text{медл.})}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \overset{+}{Ar}\begin{matrix}\nearrow H\\ \searrow SO_3^-\end{matrix}$$

$$\overset{+}{Ar}\begin{matrix}\nearrow H\\ \searrow SO_3^-\end{matrix} \xrightarrow{k_3\ (\text{медл.})} Ar^+SO_3^- + H^+$$

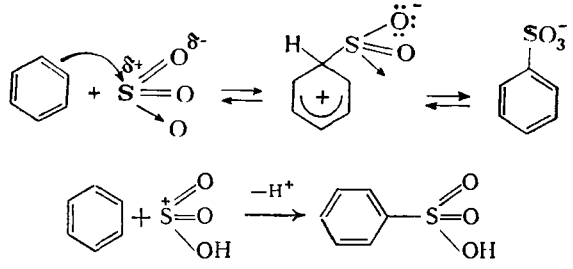
---

* Строение сульфогруппы может быть представлено схемой



с двумя семиполярными связями и двумя положительными зарядами на атоме серы При кислотном гидролизе сульфогруппа отщепляется в виде положительного иона SO_3H^+, оставляя связующий дуплет электронов у атома углерода. Ион SO_3H^+ при действии молекулы воды переходит в серную кислоту и протон. При щелочном гидролизе сульфогруппа уходит с дуплетом электронов в виде бисульфит-иона HSO_3^-, образующего с избытком щелочи сульфат-ион.

или



Меландер [45] нашел, что, в отличие от нитрования, при сульфировании имеет место заметный водородный изотопный эффект, при сульфировании слабым олеумом бензола или бромбензола, содержащих тритий, протон замещается несколько быстрее, чем тритий. Это говорит о том, что вторая стадия является достаточно медленной по сравнению с обратным направлением первой стадии. Константы скорости реакций сульфирования и гидролиза, а вследствие этого, и константы равновесия зависят от концентрации серной кислоты [46].

Со снижением концентрации серной кислоты константа скорости сульфирования уменьшается, а константа скорости гидролиза увеличивается, хотя и менее резко. Константа равновесия в этом случае также уменьшается. Вследствие значительного уменьшения величины константы скорости сульфирования при некоторой концентрации сульфирующего агента реакция практически не идет. Такую концентрацию серной кислоты, выраженную в процентах SO_3, принято обозначать как π_c.

Величина π_c зависит от природы сульфируемого соединения, температуры и степени сульфирования.

Количество серной кислоты или олеума x (кг), требующееся для моносульфирования P кг органического вещества с молекулярным весом M, может быть вычислено по формуле:

$$x = \frac{80\,(100 - \pi_c)\,P}{(S - \pi_c)\,M}$$

где 80 — молекулярный вес SO_3; S — общая концентрация SO_3 в исходном сульфирующем агенте, %.

В данной формуле концентрацию сульфирующего агента выражают в процентах SO_3, чтобы с равным успехом рассчитывать количество олеума или серной кислоты.

К тому же вес воды не изменяется в ходе реакции, так как процесс схематично может быть описан уравнением:

$$ArH + SO_3 \longrightarrow ArSO_3H$$

В исходной кислоте, взятой в количестве x кг, содержится $xS/100$ кг SO_3. Если сульфируют P кг продукта с молекулярным весом M, т. е. P/M кмоль, то количество расходуемого на сульфирование SO_3 равно (P/M) 80 кг (где 80 — молекулярный вес SO_3). Тогда количество отработанной кислоты составляет $[x - (P/M \cdot 80]$ кг, а содержание в ней $SO_3[(xS/100) - (P/M)\ 80]$ кг.

Концентрация SO_3 в отработанной кислоте равна π_c, тогда

$$\pi_c = \frac{(xS/100) - (P/M) \cdot 80}{x - (P/M) \cdot 80} \cdot 100$$

После преобразования

$$\pi_c x - \frac{P}{M} \cdot 80\pi_c = xS - \frac{P}{M} \cdot 80 \cdot 100$$

$$\frac{P}{M} \cdot 80\,(100 - \pi_c) = x\,(S - \pi_c)$$

откуда

$$x = \frac{P \cdot 80\,(100 - \pi_c)}{M\,(S - \pi_c)}$$

Из формулы видно, что чем выше концентрация SO_3 в исходном сульфирующем агенте, тем меньшее количество его требуется для сульфирования.

π_c сильно снижается с увеличением продолжительности реакции и, особенно, содержания в реакционной массе сульфокислот, которые, гидратируясь, связывают реакционную воду [47].

Для моносульфирования фенола $\pi_c = 55$, для дисульфирования 68 и для трисульфирования 81,6% SO_3, при этом во всех случаях температура выдержки должна быть 120 °С [48].

При выборе концентрации сульфирующего агента и температуры сульфирования нужно учитывать возможность побочных процессов. Применение сульфирующего агента высокой концентрации (содержащего свободный SO_3) и повышенной температуры способствует образованию сульфонов:

$$ArSO_3H + HAr \longrightarrow ArSO_2Ar + H_2O$$

Высокая температура сульфирования может также вызвать окисление, которое усиливается в присутствии некоторых катализаторов, например Hg и Se [49]. Окислительный эффект при сульфировании проявляется как в образовании оксисоединений, так и в далеко идущих изменениях, вплоть до сгорания органических веществ.

Температура, при которой проводится процесс сульфирования, влияет на положение сульфогруппы, вступающей в соединение. При сульфировании фенола на холоду сульфогруппа вступает в орто-, а при 100 °С — в пара-положение Нагревание *о*-фенолсульфокислоты при 100 °С превращает ее в *п*-фенолсульфокислоту. Это используется в производстве пикриновой кислоты. Так как *п*-фенолсульфокислота нитруется с большей скоростью, чем *о*-фенолсульфокислота [50], то при сульфировании фенола по окончании процесса сульфомассу выдерживают при 100—110 °С для превращения *о*-фенолсульфокислоты в *п*-фенолсульфокислоту.

Тепловой эффект реакции сульфирования ароматических соединений меньше теплового эффекта реакции нитрования. Отсюда становится понятным обратимый характер реакции сульфирования,

взаимный переход изомеров сульфокислот и возможность легкой замены сульфогруппы нитрогруппой.

Изомеризация сульфокислот объясняется тем, что орто изомер менее стоек к гидролизу, чем пара-изомер Но так как скорость сульфирования в орто-положение высокая, то при низкой температуре образуется преимущественно этот изомер При повышении температуры орто-изомер гидролизуется и одновременно образуется пара-изомер, который в этих условиях не гидролизуется [46]

Исследованием влияния условий сульфирования на выход фенолсульфокислоты установлено, что наилучшими условиями для получения фенолдисульфокислоты является температура близкая к 100 °С и время сульфирования около 30 мин [51]

Повышение температуры до 150 °С почти не влияет на выход дисульфофенола, но вместе с тем приводит к образованию сульфонов [52]

При нагревании фенола с десятикратным количеством 20%-ного олеума при 120 °С в течение 3 ч получается смесь ди- и трисульфокислот фенола [8] В результате сульфирования фенола 20%-ным олеумом образуются 2,4- и 2,6-дисульфофенолы и частично трисульфофенол 2,6-Дисульфофенол при 100—110 °С легко изомеризуется в 2,4-дисульфофенол, поэтому в конце сульфирования фенола дают выдержку при 100—110 °С для перевода 2,6-дисульфофенола в 2 4-изомер, который легче нитруется

Сульфопроизводные фенола обычно не выделяют из сульфомассы, а нитруют прямо в растворе.

В чистом виде сульфокислоты фенола представляют собой бесцветные кристаллы, которые на воздухе окрашиваются в красноватый цвет Они не имеют характерной температуры плавления и кипения, при нагревании разлагаются с обугливанием Сульфокислоты хорошо растворяются в воде, они являются сильными кислотами и образуют два типа солей: сульфонаты — при замещении водорода сульфогруппы металлом — и феноляты — при замещении водорода гидроксильной группы металлом.

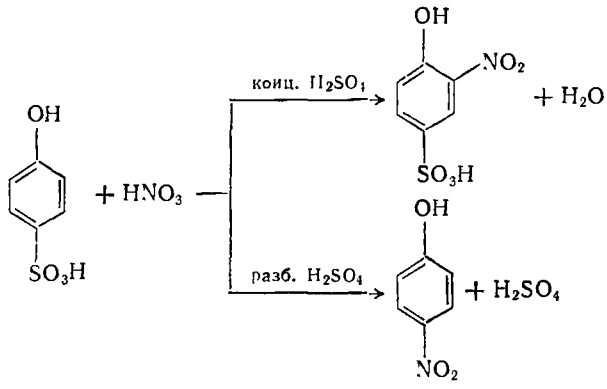
Сульфогруппа легко нейтрализуется даже карбонатами, гидроксильная же группа у моносульфокислоты нейтрализуется карбонатами с трудом

Кислые свойства сульфокислот фенола увеличиваются в последовательности *м*-, *п*-, *о*-фенолдисульфокислота; в таком же порядке увеличивается и их способность к гидролизу

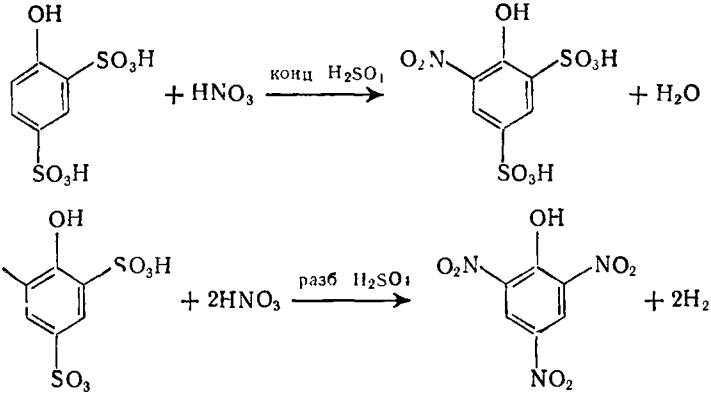
Нитрование сульфофенола. Процесс проходит значительно спокойнее, чем нитрование фенола, и может осуществляться серно-азотной кислотной смесью. Устойчивость фенола по отношению к окислителям увеличивается при наличии в молекуле электроотрицательных групп. Поэтому при повышении степени сульфирования фенола доля окислительных процессов уменьшается, а выход нитропроизводных увеличивается [48, 51]. В разбавленной серной кислоте азотная кислота при повышенной температуре окисляет фенолы, в результате чего образуется щавелевая кислота. Окисление происходит тем заметнее, чем меньше ядро фенола защищено заместителями.

При действии на фенолсульфокислоту азотной кислотой в присутствии избытка концентрированной серной кислоты водород в ядре замещается нитрогруппой [50] В присутствии разбавленной серной кислоты сульфогруппы замещаются нитрогруппами.

Введение нитрогрупп может быть выражено следующими схемами:



Следовательно, при введении трех нитрогрупп в молекулу фенола наиболее целесообразно проводить процесс в следующем порядке:



В этом случае при получении пикриновой кислоты из фенолсульфокислоты не требуется применения кислотооборота. Наиболее концентрированная кислотная смесь здесь нужна в начале процесса, для введения первой нитрогруппы, в последующем нитросмесь разбавляется выделяющейся водой, что делает среду более благоприятной для замены сульфогруппы нитрогруппой. При правильном проведении процесса нитрование протекает в наиболее благоприятных условиях — в гомогенной среде, благодаря хорошей растворимости сульфокислот и их нитропроизводных в серной кислоте. В конце процесса выпадают кристаллы значительно более трудно растворимого тринитрофенола.

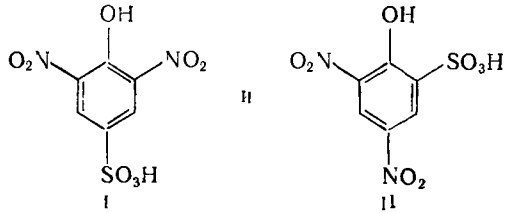
Дисульфофенол нитруется с меньшей скоростью, чем фенол, и более устойчив в отношении окислительных процессов, но все же окисление при нитровании имеет место. Для уменьшения его при введении первой нитрогруппы температура поддерживается не выше 60 °С.

В первой стадии нитрования при добавлении 1 моль HNO_3 к 1 моль дисульфофенола образуется нитродисульфофенол:

$$C_6H_3(SO_3H)_2OH + HNO_3 \longrightarrow C_6H_2(NO_2)(SO_3H)_2OH + H_2O$$

При этом получается изомер 6-нитро-2,4-дисульфофенол, так как основная масса сульфофенола состоит из 2,4-дисульфофенола. Образуется также некоторое количество 4-нитро-2,6-дисульфофенола из имеющегося в сульфомассе 2,6-дисульфофенола

При действии второй молекулы HNO_3 группа SO_3H замещается на группу NO_2 и получаются два изомера динитросульфофенола:



Оба эти изомера с преобладанием первого образуются из 6-нитро-2,4-дисульфофенола. Изомер же 4-нитро-2,6-дисульфофенол дает исключительно 4,6-динитро-2-сульфофенол. Образование 4,6-динитро-2-сульфофенола нежелательно, так как он далее нитруется с большим трудом. Полностью избежать его образования не удается, но уменьшить можно за счет перевода 2,6-дисульфофенола в 2,4-дисульфофенол путем выдерживания сульфомассы в течение некоторого времени при 100—110 °С.

При дальнейшем нитровании оба изомера динитросульфофенола превращаются в пикриновую кислоту по реакции:

$$C_6H_2(NO_2)_2(SO_3H)OH + HNO_3 \longrightarrow C_6H_2(NO_2)_3OH + H_2SO_4$$

Вторую нитрогруппу вводят при 60—80 °С, при введении третьей нитрогруппы температуру поднимают до 100 °С и выдерживают смесь при этой температуре. Высокая температура процесса нитрования приводит к значительному окислению нитрофенолов до щавелевой кислоты, что увеличивает расход кислоты на 20—25% и значительно снижает выход нитропродукта.

Необходимость проведения нитрования при высокой температуре вызвана трудностью превращения 4,6-динитрофенол-2-сульфокислоты в тринитропроизводное Недонитрованный продукт уменьшает выход пикриновой кислоты и снижает ее качество, так как полностью отделить его от пикриновой кислоты путем промывки водой не удается

Промышленный способ получения пикриновой кислоты из фенола

Способ получения пикриновой кислоты из фенола разработан и широко применялся в заводском масштабе еще в прошлом веке. В дальнейшем он претерпел значительные технологические изменения. Основным усовершенствованием является примене-

ние для сульфирования и последующего нитрования фенола вместо слабых кислот (92%-ной серной и 45%-ной азотной) крепких кислот (олеума и меланжа). Это дало возможность использовать для аппаратов чугун вместо керамики. Применение металла для изготовления аппаратов, в свою очередь, позволило придать аппаратам более совершенную конструкцию. Аппараты стали изготовлять с механической мешалкой, а также с рубашками и змеевиками для подачи в них охлаждающей воды, что облегчает установление и поддержание точного температурного режима.

Получение пикриновой кислоты складывается из следующих операций. 1) сульфирование фенола, 2) нитрование фенолсульфокислоты, 3) отжим продукта от кислоты и водная промывка,

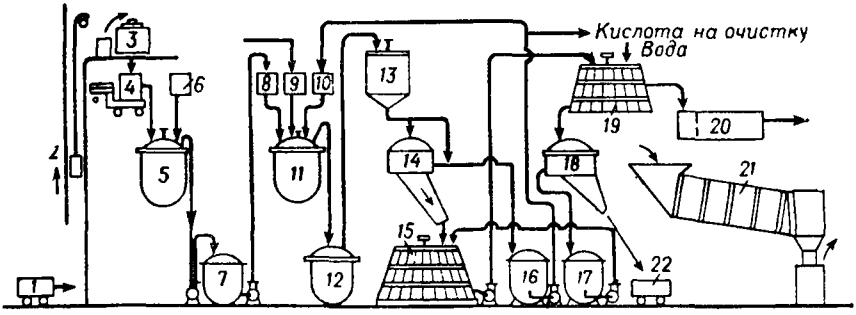


Рис. 79. Схема получения пикриновой кислоты из фенола:
1, 22—вагонетка, *2*—лифт, *3*—плавитель, *4, 6, 8, 9, 10*—мерник, *5*—сульфуратор, *7, 12, 16, 17*—сборник, *11*—нитратор; *13*—отстойная воронка; *14, 18*—центрифуга, *15, 19*—декантер; *20*—ловушка, *21*—сушильный барабан.

4) сушка промытой пикриновой кислоты, 5) составление партий и упаковка готового продукта. Кроме того, обычно имеются специальные мастерские по очистке промывной воды и отработанных кислот.

Получение пикриновой кислоты из фенола в аппаратах периодического действия представлено на рис. 79.

Фенол в оцинкованных барабанах подвозят на вагонетках и с помощью лифта *2* поднимают на верхний этаж здания. Барабан помещают в плавитель *3*, снабженный рубашкой, в которую пускают пар. В процессе расплавления фенол через отверстие в дне барабана и нижний штуцер плавителя стекает в обогреваемый мерник *4*, стоящий на весах. В сульфуратор *5* через мерник *6* загружают определенное количество олеума (рассчитанного по π_c) и к нему при работающей мешалке медленно, в течение 1 ч, приливают фенол. Слив фенола проводят при постепенном повышении температуры от 20 до 90 °С. По окончании слива массу выдерживают в течение 3 ч при 100 °С, затем передают в сборник *7* и далее в мерник *8* для подачи в нитратор *11*.

Раствор дисульфофенола загружают в нитратор *11*, из мерника *10* приливают отработанную кислоту для разбавления, так как при образовании пикриновой кислоты получается настолько густая масса, что затрудняется выход окислов азота, и масса вспенивается. Нитрование проводят меланжем, подаваемым из мерника *9*. Количество меланжа берется из расчета подачи на 1 моль фенола 3,75 моль HNO_3. Все количество меланжа делится на три части в отношении 4 : 4 : 5, приливаемые при разных температурах. Первую часть начинают приливать при 40 °С и заканчивают при 60 °С, вторую часть заканчивают

приливать при 80 °С и третью заканчивают при 100 °С. Во время третьей стадии нитрования после слива примерно $^2/_3$ меланжа начинают выпадать кристаллы пикриновой кислоты. Слив продолжается около 3 ч.

По окончании слива дают выдержку 1 ч при 100 °С, затем содержимое аппарата охлаждают до 30 °С и через сборник *12* передают в воронку *13*, служащую для питания центрифуг. В ней происходит отстаивание продукта от кислоты и механических примесей в течение 10—12 ч. При этом пикриновая кислота всплывает вверх, отработанная кислота скапливается в нижней части воронки, а механические примеси (минеральные соли и пр.) оседают на дно воронки. После отстаивания из воронки спускают часть (60—65%) отработанной кислоты в приемник *16*. При этом все отстоявшиеся механические примеси сливаются вместе с кислотой.

После спуска части отработанной кислоты из воронки включают мешалку и оставшуюся взмученную массу отработанной кислоты вместе с пикриновой кислотой спускают на центрифугу *14*, где отжимают отработанную кислоту от продукта. Отжатая отработанная кислота поступает в сборник *16*, а пикриновую кислоту выгружают в декантер *15*, куда предварительно из сборника *17* наливают кислую промывную воду, полученную от предыдущей промывки.

Содержимое декантера *15* перемешивают механической мешалкой, при этом за счет оставшейся в пикриновой кислоте отработанной кислоты кислотность воды увеличивается до 3—3,5%. Взмученную в кислой воде пикриновую кислоту с помощью насоса передают в верхний декантер *19*, где она отстаивается в течение 10—15 мин, и промывную воду с кислотностью 3—3,5% (минимум растворимости пикриновой кислоты) в количестве около 3 вес. ч. на 1 вес. ч. продукта спускают через верхний сливной штуцер в ловушки *20*, откуда она идет на очистку. После спуска кислой воды в декантер *19* доливают чистую воду (2 вес. ч. на 1 вес. ч. продукта), массу перемешивают и спускают на центрифугу *18*, где от пикриновой кислоты отжимают воду и промывают ее еще раз чистой холодной водой (1 вес. ч. воды на 1 вес. ч. продукта). Промывную воду собирают в сборник *17* и используют для предварительной промывки.

Таким образом, при промывке пикриновой кислоты соблюдается водооборот. Расход воды составляет 3 т на 1 т пикриновой кислоты, вследствие чего значительно снижаются потери пикриновой кислоты при промывке.

Иногда промывку пикриновой кислоты проводят несколько иначе. Из центрифуги кислый продукт загружают в декантер, куда предварительно заливают кислую воду от предыдущей, второй, промывки и от окончательной промывки на центрифуге. В декантере продукт перемешивают, затем отстаивают кислую воду и сливают через верхний сливной штуцер. Далее наливают свежей воды, нагревают ее до 90 °С и перемешивают всю массу при этой температуре в течение 1 ч, затем охлаждают и отстаивают продукт от кислой воды. После второй промывки кислую воду сливают в приемник, а продукт выгружают в центрифугу. На центрифуге продукт отжимают от кислой воды и промывают свежей водой. Промывная вода с центрифуги поступает в приемник и смешивается с водой от второй промывки. Затем эта вода используется для первой промывки. Таким образом, промывка ведется в одном декантере также с использованием водооборота.

Этот метод промывки пикриновой кислоты позволяет благодаря применению горячей воды снизить кислотность продукта (ниже 0,1%) и тем самым улучшить его качество. Он применяется главным образом при производстве пикриновой кислоты из динитрохлорбензола.

Отработанную кислоту, отстоявшуюся в сборнике *16*, частично используют для разбавления сульфофенола, а остальная идет на очистку и денитрацию. Окончательно отжатый на центрифуге *18* продукт разгружают в вагонетку *22* и отвозят в сушильное отделение.

Пикриновая кислота после промывки должна иметь кислотность не более 0,1% и влажность не более 10%. Сушат ее в барабанной сушилке *21*.

Высушенную пикриновую кислоту в ящиках на вагонетках отвозят в отделение укупорки, где просеивают через медное сито и укупоривают в деревянные ящики или бочки, выложенные бумагой.

Выход пикриновой кислоты составляет 85% от теоретического.

Пикриновая кислота должна удовлетворять следующим техническим требованиям:

	1 и сорт	2 й сорт	3 и сорт
Внешний вид	Кристаллический порошок, без механических примесей		
Цвет	Светло-желтый		
Температура затвердевания, °С, не ниже	119,5	119,5	119,0
Содержание нерастворимого в бензоле остатка, %, не более	0,2	0,3	1,0
Содержание H_2SO_4, %, не более	0,1	0,2	0,3

Качество пикриновой кислоты определяется чистотой исходного фенола (отсутствие в нем крезолов), а также отсутствием недонитрованного динитрофенола Количество нерастворимых в бензоле примесей может быть повышено за счет не превращенной в пикриновую кислоту динитрофенолсульфокислоты, которая частично растворяется в пикриновой кислоте.

Отходом производства пикриновой кислоты является отработанная кислота, которая имеет следующий состав (%):

H_2SO_4	77—79
HNO_3	0,1—1
N_2O_3	1—5
Щавелевая кислота	1—1,5
2,4-Динитро-6-сульфофенол	0,5—1,5
Пикриновая кислота	1,5—2
Вода	Остальное

Такую отработанную кислоту пускать непосредственно на денитрацию нельзя, так как при денитрации и концентрировании пикриновая кислота будет возгоняться и осаждаться на аппаратуре и коммуникациях, что может привести к авариям. Поэтому отработанную кислоту до денитрации подвергают специальной очистке для извлечения нитропродуктов. Обычно их экстрагируют органическими растворителями.

Вторым отходом производства пикриновой кислоты является промывная вода, которая содержит в растворенном и взвешенном состоянии до 1,8% пикриновой кислоты. Такая вода обладает значительной токсичностью, поэтому перед спуском в водоемы ее обязательно нужно очистить

В промышленности отработанную воду очищают путем восстановления пикриновой кислоты до триаминофенола железными стружками На восстановление расходуется 5,4 кг железных стружек на 1 м³ промывной воды, содержащей 0,4% пикриновой кислоты При 15—20 °С процесс заканчивается за 8—10 мин Получающийся в результате восстановления триаминофенол в дальнейшем окисляется кислородом воздуха с разрушением бензольного ядра Для проведения восстановления при помощи железных стружек кислотность промывной воды должна быть не ниже 7—8%, т е поступающую на очистку воду нужно подкислять Обычно ее подкисляют отработанной кислотой Схема процесса очистки показана на рис 80

Промывную воду подают в приемник *2*, подкисляют отработанной кислотой из напорного бака *1* Перемешивание при подкислении осуществляется сжатым воздухом. Обычно устанавливают два напорных бака, работающих попеременно.

Из них непрерывно через дозатор *3* подкисленную промывную воду насосом подают в заполненный железными стружками аппарат *4* для восстановления

Из восстановителя вода поступает в деревянный нейтрализатор *5*, где нейтрализуется известью Известь непрерывно в определенном количестве подается элеватором *7* через бункер *6*. Перемешивание в нейтрализаторе осуществляется

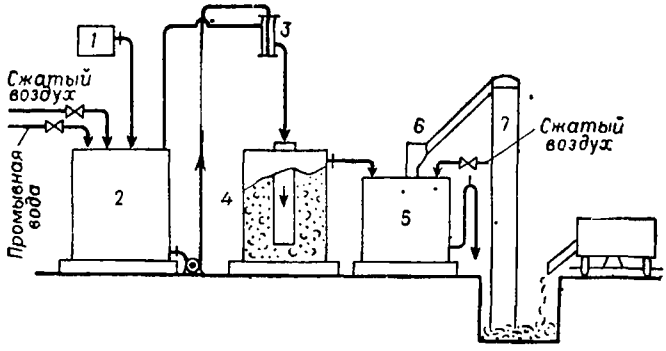


Рис. 80. Схема очистки промывной воды:
1—напорный бак; *2*—приемник, *3*—дозатор, *4*—аппарат для восстановления; *5*—нейтрализатор, *6*—бункер *7*—элеватор.

сжатым воздухом Очищенная вода из нейтрализатора через систему ловушек стекает в канализацию

Предложен биологический способ очистки промывной воды от пикриновой кислоты [54—58].

Получение тринитрофенола из бензола через динитрохлорбензол. Закономерности процесса

Получение тринитрофенола из бензола в прошлом сочеталось с получением динитрохлорбензола и включало даже стадию хлорирования бензола. В настоящее время в связи с небольшой потребностью в пикриновой кислоте и значительно большей потребностью в динитрохлорбензоле производство последнего организуют отдельно. Однако производство пикриновой кислоты целесообразно организовать на заводах, изготавливающих динитрохлорбензол. В этом случае отпадает необходимость его промывки и сушки, что снижает себестоимость получающейся пикриновой кислоты. Процесс состоит из двух стадий: первая — омыление динитрохлорбензола до динитрофенола и вторая — нитрование динитрофенола до тринитрофенола.

Омыление 2,4-динитрохлорбензола до динитрофенолята натрия проводят щелочью:

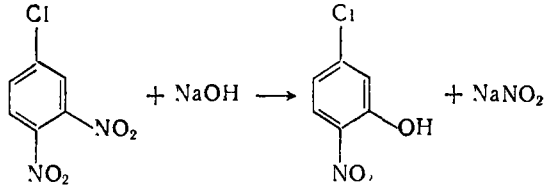
$$C_6H_3(NO_2)_2Cl + 2NaOH \longrightarrow C_6H_3(NO_2)_2ONa + NaCl + H_2O$$

Реакция идет с большой скоростью даже со слабыми растворами щелочи и сопровождается выделением большого количества тепла, что может повлечь за собой резкое повышение температуры. Во избежание окислительных процессов и возможных вспышек омыление 2,4-динитрохлорбензола проводят при 100—105 °С слабым

водным раствором щелочи (7%), взятым с небольшим избытком против теоретически необходимого количества.

Некоторые примеси динитрохлорбензола: *о-* и *п*-нитрохлорбензолы — также омыляются щелочью, переходя соответственно в *о-* и *п*-нитрофеноляты, которые в дальнейшем превращаются в пикриновую кислоту.

3,4-Динитрохлорбензол реагирует со щелочью, но при этом на гидроксил обменивается не хлор, а нитрогруппа, стоящая к хлору в мета-положении, в результате получается 1-хлор-3-гидрокси-4-нитробензол по реакции:



Это соединение в дальнейшем при нитровании динитрофенола до тринитрофенола снижает качество последнего.

м-Нитрохлорбензол, как уже было сказано ранее, не омыляется, а остается в динитрофеноле как примесь. Снижения количества его можно добиться, удлиняя в конце омыления выдержку при 105 °С, при этом *м*-нитрохлорбензол отгоняется с водяным паром.

Динитрофенолят натрия легко разлагается разбавленной серной кислотой с выделением динитрофенола по реакции:

$$2C_6H_3(NO_2)_2ONa + H_2SO_4 \longrightarrow 2C_6H_3(NO_2)_2OH + Na_2SO_4$$

Далее динитрофенол нитруют серно-азотной кислотной смесью до тринитрофенола:

$$C_6H_3(NO_2)_2OH + HNO_3 \longrightarrow C_6H_2(NO_2)_3OH + H_2O$$

Промышленный способ получения пикриновой кислоты из динитрохлорбензола

Первая стадия получения пикриновой кислоты — омыление динитрохлорбензола — проводится в специальном аппарате — омылителе, снабженном рубашкой или змеевиком для нагревания и мешалкой для перемешивания. В омылитель подают подогретую до 75 °С воду и 25—30%-ный раствор NaOH. Едкого натра берут с 8,5%-ным избытком против теоретически необходимого, воды добавляют столько, чтобы получить 7,5%-ный раствор NaOH.

Во время загрузки динитрохлорбензола, вследствие выделения тепла при омылении, температура сама поднимается до 93—95 °С, затем массу подогревают до 100 °С и выдерживают до окончания омыления (20—30 мин).

Из омылителя массу с температурой 100 °С спускают в аппарат для разложения динитрофенолята. Предварительно в этот аппарат

загружают воду и отработанную кислоту от производства пикриновой кислоты. Для разложения берут отработанную кислоту из расчета 8% избытка против теоретического, а количество воды — из расчета получения 10%-ного раствора серной кислоты Разложение проводят при 75 °С. Затем содержимое аппарата охлаждают до 25—30 °С.

По окончании операции массу из аппарата спускают на центрифугу, работающую на малой скорости, промывают водой, после чего центрифугу переключают на большую скорость для лучшего отжима воды. Динитрофенол с влажностью 10—13% подают на производство пикриновои кислоты.

Пикриновую кислоту получают нитрованием динитрофенола в обычном чугунном нитраторе периодического действия [59]. В нитратор загружают отработанную кислоту и 20%-ный олеум с таким расчетом, чтобы получить 94—95%-ную серную кислоту, и вводят влажный динитрофенол. Содержимое аппарата нагревают до 30 °С и затем медленно, в течение 3—3,5 ч, приливают кислотную смесь, поднимая температуру в конце процесса до 55 °С. Кислотная смесь имеет следующий состав: 71—72% H_2SO_4 и 28—29% HNO_3; ее дозируют из расчета 50% избытка азотной кислоты против теоретически необходимого. После приливания кислотной смеси реакционную массу медленно, в течение 1—1,5 ч, нагревают до 110—112 °С и выдерживают при этой температуре 1,5 ч. Затем в течение 2,5 ч охлаждают до 30 °С и передавливают сжатым воздухом в отстойную воронку После отстаивания часть отработанной кислоты сливают в приемник, а оставшуюся отработанную кислоту вместе с пикриновой кислотой подают на центрифугу или нутч-фильтр.

Дальнейшую обработку проводят так же, как описано на стр 352.

В Германии нитрование динитрофенола ведут в аппаратах периодического действия В аппарат заливают 96—98%-ную серную кислоту и динитрофенол (модуль ванны 3 1), а затем постепенно при 45 °С прибавляют кислотную смесь состава 51% H_2SO_4 и 49% HNO_3 По окончании нитрования реакционную массу разбавляют водой и отделяют на нутч-фильтре пикриновую кислоту от разбавленной отработанной кислоты Далее пикриновую кислоту промывают водой и сушат на стеллажной сушилке Разбавленную отработанную кислоту для извлечения из нее пикриновой кислоты экстрагируют хлорбензолом и направляют на денитрацию Хлорбензол, использованный для экстракции, обрабатывают раствором соды для удаления из него пикриновой кислоты в виде пикрата натрия

Расход сырья на 1 т пикриновой кислоты (т):

Динитрохлорбензол	0,86
Серная кислота	2,85
Азотная кислота	0,36
Хлорбензол	0,05

Получение тринитрофенола из бензола окислительным нитрованием в присутствии катализатора

Получение тринитрофенола путем нитрования бензола слабой азотной кислотой в присутствии нитрата ртути или катализатора исследовано многими учеными [60, 61] Наиболее полные ра-

боты по исследованию механизма этого процесса и его практическому осуществлению принадлежат Н. Г. Лаптеву и А. И. Титову.

Оксинитрование (окисление и нитрование) бензола в 2,4-динитрофенол и в 2,4,6-тринитрофенол нитратом ртути в азотной кислоте проходит через стадию образования мононитрофенола по следующим реакциям:

$$C_6H_6 + Hg(NO_3)_2 \longrightarrow C_6H_5HgNO_3 + HNO_3 \quad (1)$$

$$C_6H_5HgNO_3 + N_2O_4 \longrightarrow C_6H_5NO + Hg(NO_3)_2 \quad (2)$$

$$C_6H_5NO + 2NO \longrightarrow C_6H_5N_2^+ + NO_3^- \quad (3)$$

$$C_6H_5N_2^+ + H_2O \longrightarrow C_6H_5OH + H^+ + N_2 \quad (4)$$

$$C_6H_5OH + HNO_3 \longrightarrow o\text{ (или } n\text{)-}O_2NC_6H_4OH + H_2O \quad (5)$$

Мононитропроизводные нитруются дальше. Титов и Лаптев считают, что основными реакциями после распада ртутьпроизводного и образования нитрозобензола являются следующие:

$$C_6H_5NO + 3HNO_3 \longrightarrow C_6H_3(NO_2)_2OH + 2HNO_2 + H_2O$$

$$C_6H_3(NO_2)_2OH + HNO_3 \longrightarrow C_6H_2(NO_2)_3OH + H_2O$$

$$HNO_3 + HNO_2 \longrightarrow N_2O_4 + H_2O$$

Суммарный расход азотной кислоты на образование 1 моль тринитрофенола составляет 5 моль, одновременно образуется 1 моль димера двуокиси азота

Получение тринитрофенола осуществлялось путем циркуляции бензола через 50%-ную азотную кислоту, содержащую 3,5% нитрата ртути Реакция протекает при 50 °С Насыщенный нитропроизводными бензол, имеющий плотность не менее 1,2, выводят из цикла. Отработанный бензол нагревают при 60 °С в течение 24 ч. При этом динитрофенол частично нитруется находящимися в бензоле окислами азота до пикриновой кислоты После окончания реакции массу охлаждают до 5—7 °С, закристаллизовавшуюся пикриновую кислоту отфильтровывают от бензола, который снова возвращают в цикл

Необходимым условием внедрения окислительного нитрования в производство является регенерация ртути Только при удовлетворительном решении этого вопроса метод окислительного нитрования сможет успешно конкурировать с другими [27].

Метод был опробован в полупромышленном масштабе в следующем варианте [62, 63]· 2,5 ч $Hg(NO_3)_2$ растворяли в 100 ч 52% HNO_3 и раствор смешивали с 50 ч. бензола. Смесь нагревали до 75—80 °С и выдерживали при этой температуре 5—7 ч Затем смесь охлаждали и отделяли нитропродукт от отработанной кислоты декантацией От полученного продукта отгоняли бензол, оставшийся нитропродукт имел состав· 52% динитрофенола и 48% пикриновой кислоты

Во время второй мировой войны продолжалось исследование этого метода на крупной лабораторной установке с одновременным

использованием 1250 мл бензола. Выявлены оптимальные условия реакции: температура 65 °С, концентрация азотной кислоты 50%, содержание катализатора 0,28 г-атом Al и 0,015 г-атом Mn на 100 г бензола. Получали пикриновую кислоту с выходом 50% от теоретического, а также в качестве побочных продуктов моно- и динитробензолы.

Предполагалось увеличить выход основного продукта рециркуляцией нитромассы.

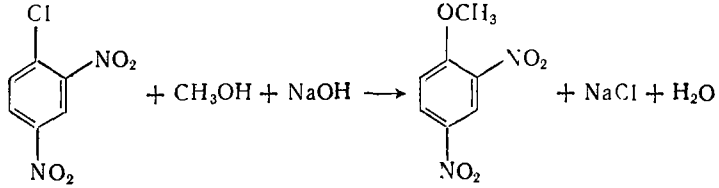
Эфиры нитропроизводных фенола

Целесообразность применения эфиров, в частности ди- и тринитроанизола и фенетола, диктуется возможностью использования их для приготовления аммиачно-селитренных взрывчатых веществ. Ди- и тринитрофенолы для этой цели непригодны, так как они за счет группы ОН взаимодействуют с селитрой, выделяя при этом азотную кислоту. Эфиры ди- и тринитрофенолов являются менее чувствительными к механическим воздействиям, но и менее мощными взрывчатыми веществами, чем соответствующие нитрофенолы. Эфиры нитрофенолов способны гидролизоваться (даже при действии воды), образуя соответствующие нитрофенолы и спирт. Гидролиз происходит тем легче, чем больше нитрогрупп содержит нитроэфир.

Наибольший интерес из нитропроизводных эфиров фенола имеют тринитро- и динитроанизол $C_6H_3(NO_2)_2OCH_3$. Производство последнего в Германии составляло в 1944 г. 300 т/мес. Тринитроанизол во время второй мировой войны применяли в Японии.

Динитроанизол представляет собой кристаллическое вещество и существует в двух модификациях, из которых одна имеет температуру затвердевания 86,9 °С, а другая 95 °С. Теплота образования его 46,42 ккал/моль [65]. Динитроанизол плохо растворяется в воде, лучше в этиловом спирте и этиловом эфире и очень хорошо в ацетоне и бензоле. Характеристика взрывчатых свойств динитроанизола: объем газообразных продуктов взрыва 726 л/кг, скорость детонации 5620 м/с, фугасность 250 мл.

Получают динитроанизол обработкой динитрохлорбензола метиловым спиртом в присутствии едкого натра по уравнению:



К смеси динитрохлорбензола и метилового спирта при 18—20 °С приливают раствор NaOH, температура при этом поднимается до 45 °С. После охлаждения динитроанизол отфильтровывают, промывают и сушат. Выход около 94% от теоретического.

Описан также способ непосредственного нитрования анизола [66]

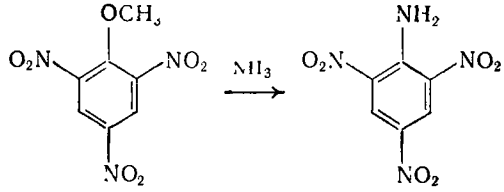
Динитроанизол применяется в качестве одного из компонентов при изготовлении порохов на нелетучем растворителе.

Тринитроанизол. Используется 2,4,6-тринитроанизол, который представляет собой кристаллическое вещество с плотностью 1,708 и температурой плавления 68,4 °С.

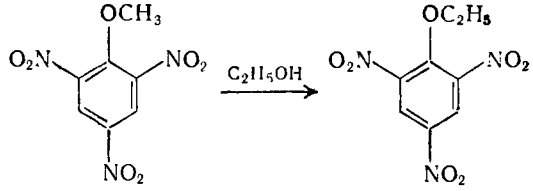
Его растворимость в 100 мл воды при 15 °С 0,02 г, при 50 °С 0,137 г, в сероуглероде, четыреххлористом углероде, этиловом спирте растворимость также небольшая, а в этиловом эфире, бензоле, хлороформе — ничтожная.

При действии щелочей даже на холоду тринитроанизол гидролизуется, образуя пикраты [67]. Гидролиз идет под действием воды или влаги воздуха с образованием пикриновой кислоты.

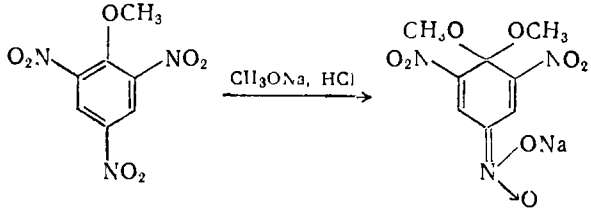
Метоксильная группа в тринитроанизоле очень подвижна и легко замещается на другие группы. Например, при кипячении с аммиаком образуется тринитроанилин



с этиловым спиртом — тринитрофенетол:



С метилатом натрия или калия тринитроанизол, подобно другим ароматическим полинитросоединениям, дает окрашенный продукт присоединения



который при подкислении регенерируется в исходный продукт.

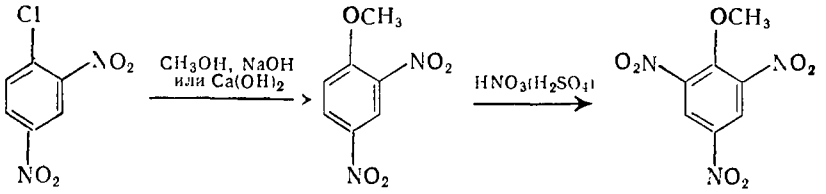
Тринитроанизол — высокотоксичное вещество [68]. Это стойкое соединение, оно не разлагается при 95 °С в течение 24 ч. Его взрывчатая сила несколько меньше, чем у пикриновой кислоты, но выше,

чем у тротила [69]. Скорость детонации (при $\rho = 1{,}60$ г/см^3) 7640 м/с, объем газообразных продуктов взрыва 740 л/кг, фугасность 314 мл.

Во время первой мировой войны тринитроанизол производили в Германии и применяли как в чистом виде, так и в смеси с аммиачной селитрой, гексилом, гексанитродифенилсульфидом. Во Франции его готовили в небольшом количестве и использовали в смеси с аммиачной или натриевой селитрой для снаряжения бомб.

Во время второй мировой войны тринитроанизол готовили в значительных количествах в Японии и применяли в смеси с гексогеном (60% тринитроанизола и 40% гексогена), гексилом (60% тринитроанизола, 24% гексила и 16% алюминия); смесь из 70% тринитроанизола и 30% алюминия применялась в морских зажигательных снарядах [12].

Получение тринитроанизола. Тринитроанизол был впервые получен прямым нитрованием анизола [70]. Присутствующая метоксильная группа способствует бурному протеканию процесса, приводящему к образованию побочных окрашенных продуктов [71] Поэтому в промышленности готовят тринитроанизол из динитрохлорбензола:



В Японии принят двухстадийный метод производства тринитроанизола: первая стадия — алкоголиз 2,4-динитрохлорбензола до 2,4-динитроанизола и вторая стадия — введение третьей нитрогруппы.

К 800 кг метанола, находящегося в реакторе, поочередно в 10 приемов добавляют 106 кг раствора NaOH и 600 кг динитрохлорбензола Операцию проводят при 40—45 °С в течение 7 ч В конце процесса температуру поднимают до 50 °С и выдерживают полчаса Затем смеси дают охладиться до 35 °С (в течение 3 ч), и закристаллизовавшийся продукт отфильтровывают на вакуум-фильтре Полученный продукт промывают водой, центрифугируют и отправляют на нитрование Выход динитроанизола 95% от теоретического

В нитратор загружают 3200 кг кислотной смеси (77% H_2SO_4, 17% HNO_3, 6% H_2O), приготовленной с использованием отработанной кислоты Затем постепенно в течение 6 ч загружают 550 кг динитроанизола, поддерживая температуру 50—55 °С По окончании смешения компонентов нитромассу нагревают до 60—68 °С и выдерживают полчаса, затем дают охладиться до 35 °С в течение 4 ч Полученные кристаллы тринитроанизола отфильтровывают от отработанной кислоты Последнюю смешивают с концентрированной азотной кислотой и снова загружают в нитратор Продукт промывают водой и центрифугируют Выход 93% от теоретического

Очищают тринитроанизол растворением в метаноле и последующим выливанием раствора в воду

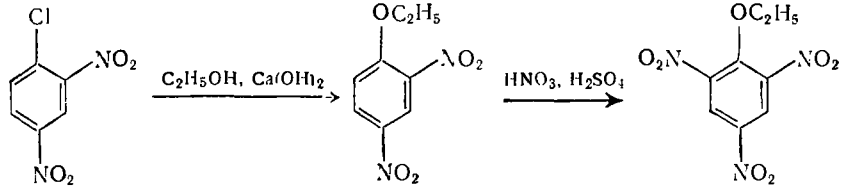
Позже процесс очистки был изменен Сырой тринитроанизол перемешивают с горячей водой, воду декантируют и к расплавленному продукту добавляют

холодную воду при непрерывном перемешивании. При этом тринитроанизол застывает в гранулы, которые отделяют от воды на центрифуге.

Тринитрофенетол. Используется 2,4,6,-тринитрофенетол $C_6H_2(NO_2)_3OC_2H_3$, представляющий собой кристаллическое вещество с температурой плавления 78 °С. По физическим и химическим свойствам идентичен 2,4,6-тринитроанизолу. Так, при продолжительном действии воды он подвергается гидролизу, так же легко заменяет группу OC_2H_5 на другие группы.

Взрывчатая сила его несколько ниже, чем у тринитроанизола. Так, скорость детонации его 6880 м/с.

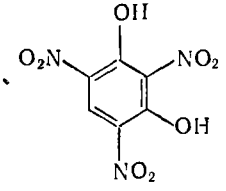
Получают тринитрофенетол, так же как и тринитроанизол, из 2,4-динитрохлорбензола в две стадии:



Лучшие результаты дает нитрование при 60 °С, однако необходимость поддержания постоянной температуры создает значительные трудности ведения процесса. Даже незначительное отклонение от этой температуры недопустимо, так как при более высокой температуре происходит разложение продукта, а при более низкой — накапливание непрореагировавшего вещества.

Тринитрорезорцин

Тринитрорезорцин [27, 72] впервые был получен в 1808 г. Шевреле. В 1846 г. Боттгер и Виль, вновь получившие это вещество, назвали его стифниновой кислотой. В 1871 г. Штенхузом и Шродером было показано, что стифниновая кислота является продуктом нитрования резорцина и имеет формулу.



Тринитрорезорцин применяется для получения тринитрорезорцината свинца (ТНРС), являющегося инициирующим взрывчатым веществом.

Тринитрорезорцин (2,4,6-тринитро-1,3-диоксибензол) представляет собой светло-желтые кристаллы гексагональной системы. Его плотность 1,83, температура плавления 175,5 °С. Продукт

слаборастворим в воде: в 100 г воды растворяется при 15 °С 0,45, при 20 °С 0,55 и при 25 °С 0,69 г [73].

Растворимость тринитрорезорцина в азотной и серной кислотах различных концентраций при 25 °С показана ниже [73, 74]:

HNO_3, вес. %	10,67	41,91	55,9	69,57	
Растворимость, г/100 г кислоты	0,034	0,125	0,32	1,37	
H_2SO_4, вес. %	6	20	50	80	92
Растворимость, г/100 г кислоты	0,07	0,01	0,10	1,13	0,13

Растворимость тринитрорезорцина в серно-азотных кислотных смесях, как и в серной кислоте, очень низкая. Растворимость в кислотной смеси состава: 72% H_2SO_4, 10% HNO_3 и 18% H_2O при 20 °С 0,005, при 35—40 °С 0,01 и при 80 °С 0,1 % [73].

Растворимость тринитрорезорцина в органических растворителях приведена ниже (г/100 г растворителя):

	0 °С	5 °С	10 °С	17 °С	68 °С
Этиловый спирт	5,10	—	—	6,22	14,65
Бензол	—	4,5	—	—	47
Толуол	—	—	5,1	—	—
Ацетон	—	—	—	313,1	—

Водный раствор тринитрорезорцина окрашен в ярко-желтый цвет, по-видимому, вследствие диссоциации его на ионы. Тринитрорезорцин гигроскопичен, он абсорбирует 2—3% воды за 30—100 ч из воздуха 60%-ной влажности при 25 °С [73]. Тринитрорезорцин дает следующие продукты присоединения с ароматическими углеводородами в мольном отношении 1 : 1 [75]:

	Т. пл., °С
С нафталином	165,5
С аценафтеном	156,0
С антраценом	176,3
С фенантреном	132,7

Тринитрорезорцин — довольно сильная кислота и по своим свойствам сходен с тринитрофенолом Являясь двухосновной кислотой, он может образовывать средние и кислые соли. Средние соли его так же стойки, как соли тринитрофенола. Концентрированный водный раствор тринитрорезорцина растворяет железо и цинк с выделением водорода, особенно легко протекает реакция при нагревании. На медь, серебро, свинец, олово и кадмий он не действует Карбонаты разлагаются тринитрорезорцином с выделением двуокиси углерода.

Азотная и соляная кислоты (разбавленные и концентрированные) с тринитрорезорцином даже при кипячении не взаимодействуют, а лишь растворяют его, царская же водка окисляет его до щавелевой кислоты и других продуктов

При хлорировании 2,4,6-тринитрорезорцина хлорокисью фосфора в присутствии пиридина происходит замещение на хлор обеих гидроксильных групп вследствие того что реакция протекает по

нуклеофильному механизму, скорость замещения второй ОН-группы больше, чем первой [26, 76—78]. На этой реакции основан один из способов получения полигалогеннитробензолов [79]

Тринитрорезорцин — несколько более мощное взрывчатое вещество, чем пикриновая кислота [80] Зажженный, он горит ярким пламенем, но без взрыва.

Получение тринитрорезорцина. Исходными продуктами для получения тринитрорезорцина являются резорцин, азотная кислота, а также серная или уксусная кислоты.

Резорцин (*м*-диоксибензол) $C_6H_4(OH)_2$ представляет собой кристаллическое вещество белого цвета Плотность 1,272, температура плавления 110,7 °С, температура кипения 276,5 °С

Растворимость резорцина в некоторых растворителях приведена ниже (г/100 г растворителя)

	0 °С	12 °С	15 °С	24 °С	30 °С
Вода	86,4	147	—	—	228
Этиловый спирт, 90%-ный	—	—	127	—	—
Бензол	—	—	—	2	2

В хлороформе и сероуглероде резорцин практически нерастворим

Получают резорцин из бензола через дисульфобензол Последний сплавляют с NaOH и разлагают образовавшуюся натриевую соль резорцина серной кислотой Резорцин-сырец очищают перегонкой в вакууме В зависимости от качества очистки технический продукт может содержать в виде примесей гомологи и изомеры: фенол, пирокатехин, гидрохинон, флороглюцин, дирезорцин Наряду с ними встречаются тиорезорцин, органические кислоты (салициловая, фталевая), смолы и нерастворимые в воде примеси Недостаточно очищенный резорцин имеет коричневую окраску и запах фенола Даже после тщательной очистки возгонкой, дистилляцией с водяным паром и кристаллизацией технический резорцин все же может содержать фенол и пирокатехин.

При нитровании технического резорцина особенные неприятности доставляют примеси смолистых веществ, вызывающие вспенивание нитромассы (вследствие окисления) и снижающие качество нитропродукта Поэтому к резорцину предъявляются специальные технические требования, согласно которым температура плавления его должна быть в пределах 109—111 °С, содержание резорцина не менее 99%, пирокатехина не более 0,3%, фенола и других бромирующихся веществ не более 0,1%.

Нитрование резорцина, так же как и фенола, может быть проведено лишь при низкой температуре (0—5 °С) слабой серно-азотной кислотной смесью или азотной кислотой Однако и при соблюдении этих условий выход нитропродукта мал вследствие окисления.

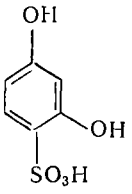
Значительно меньшие потери резорцина за счет окисления имеют место в случае нитрования его диацетилпроизводного. Для этого тонкоизмельченный резорцин растворяют в ледяной уксусной кислоте или хлорангидриде уксусной кислоты; в результате реакции образуется раствор диацетилрезорцина, который при тщательном перемешивании и охлаждении приливают к концентрированной азотной кислоте, взятой в трехкратном количестве против теоретически необходимого. После слива реагирующую смесь выдерживают 3—4 ч, продолжая перемешивание и время от времени подогревая до начала выделения пузырьков. Затем массу выливают в пятикратное количество купоросного масла при охлаждении и перемешивании и нагревают до 60 °С в течение 2 ч. Получившуюся

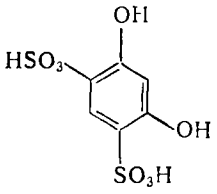
красно-бурую массу выливают в большое количество воды, при этом выделяются светло-желтые кристаллы тринитрорезорцина Выход продукта составляет примерно 70% от теоретического.

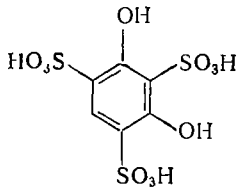
В настоящее время тринитрорезорцин получают через резорцинсульфокислоту с последующим ее нитрованием

Качество получаемого тринитрорезорцина зависит от метода его приготовления. Продукт низкого качества может получиться при использовании на сульфирование отработанной кислоты или если в серной кислоте, применяемой для сульфирования, содержится нитрат натрия [73, 81].

При сульфировании могут образоваться три соединения:







Моно- и дисульфокислоты получают сульфированием резорцина купоросным маслом или олеумом при температуре не выше 100 °С [82]. Трисульфокислота получается только при использовании олеума и температуре 200 °С.

Для получения тринитрорезорцина сульфирование ведут 20%-ным олеумом или купоросным маслом, взятым в большом избытке, чтобы обеспечить наиболее полное сульфирование резорцина

Нитрование проводят азотной кислотой. Из-за протекания окислительных процессов (в значительной степени за счет непросульфированного резорцина) образуются газообразные продукты окисления, что приводит к вспениванию нитромассы Вспенивание резко усиливается выделением тринитрорезорцина в виде мелких кристаллов. Этому способствует низкая концентрация серной кислоты (92—97%), взятой на сульфирование.

Для обеспечения нормального течения процесса нитрования необходимо поддерживать постоянными температуру (не ниже 55 °С) и концентрацию азотной кислоты; в начале кристаллизации перемешивание должно быть умеренным (энергичное перемешивание способствует вспениванию).

Промышленный технологический процесс получения тринитрорезорцина во многом сходен с процессом получения пикриновой кислоты и состоит в следующем

Резорцин тонко измельчают в железных барабанах с чугунными шарами или на специальных мельницах. В сульфатор из мерника заливают купоросное масло и при работающей мешалке порциями присыпают резорцин. Для образования дисульфорезорцина необходимо брать пятикратное весовое количество серной кислоты против теоретического количества. Сульфирование проводят при 35 °С и в конце процесса получают фиолетово-красный прозрачный рас-

твор дисульфорезорцина в серной кислоте. Для полного завершения реакции сульфомассу выдерживают 1—1,5 ч при 60—70 °С, после чего раствор дисульфорезорцина охлаждают до 30 °С и приступают к нитрованию.

Для этого к раствору дисульфорезорцина в серной кислоте постепенно приливают кислотную смесь, повышая температуру до 37 °С. В конце слива начинается образование кристаллов тринитрорезорцина, вследствие чего вязкость массы увеличивается, а выделение окислов азота вызывает образование пены. Недостаточное перемешивание, затрудненное вспениванием, может быть причиной местных перегревов и температурных скачков. Поэтому на данной стадии необходимо особенно тщательное перемешивание, для которого на мешалке устанавливают пеноразбиватель. В случае внезапного скачка температуры нитромассу необходимо спустить в аварийный чан.

В конце слива температуру поднимают до 60—65 °С и выдерживают при этой температуре в течение 1 ч. Конец выдержки определяется по окраске кристаллов, которые должны иметь цвет от оранжевого до желтого. Затем нитромассу охлаждают до 25—35 °С и спускают в бак-разбавитель, наполненный водой Эта операция сопровождается вспениванием и повышением температуры, поэтому ее необходимо проводить постепенно.

При разбавлении тринитрорезорцин выпадает в осадок, так как растворимость его в воде меньше, чем в отработанной кислоте. Кристаллы отжимают на вакуум-воронке от отработанной кислоты и промывают водой, сначала теплой (50 °С), а затем холодной (20 °С) Выход готового продукта 84% от теоретического.

В случае использования резорцина низкого сорта тринитрорезорцин очищают путем обработки бикарбонатом натрия:

$$C_6H(NO_2)_3(OH)_2 + 2NaHCO_3 \longrightarrow C_6H(NO_2)_3(ONa)_2 + 2CO_2 + 2H_2O$$

Одновременно с этой реакцией происходит и нейтрализация серной кислоты до Na_2SO_4. Дальнейшая обработка полученного раствора азотной кислотой приводит к выделению чистого тринитрорезорцина. При очистке теряется около 5% продукта.

Очистку проводят следующим образом Тринитрорезорцин смешивают с 3—4-кратным (по весу) количеством воды, и в эту смесь при 85—90 °С тонкой струей приливают 12,5% раствор бикарбоната натрия, взятого с небольшим избытком против теоретического количества Полученный примерно 15% раствор тринитрорезорцината натрия охлаждают до 40—45 °С и обрабатывают крепкой азотной кислотой Осажденный тринитрорезорцин вновь отфильтровывают и промывают водой Выход продукта около 78% от теоретического После очистки его сушат в сушилке стеллажного типа при 50—60 °С в течение 36 ч

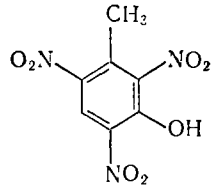
Технический продукт обычно содержит моно- и динитрорезорцин, а также некоторое количество H_2SO_4 Тринитрорезорцин, применяемый для получения тринитрорезорцината свинца, должен удовлетворять следующим требованиям: температура плавления не ниже 174 °С, содержание нерастворимых в воде примесей не более 0,5%, золы не более 1% и H_2SO_4 не более 0,2%.

Тринитрокрезол и другие нитропроизводные крезола

Тринитрокрезол можно рассматривать лишь как вспомогательное взрывчатое вещество, полученное на дополнительном сырье — крезоле. Особенных преимуществ у этого взрывчатого вещества по сравнению с пикриновой кислотой нет, если не считать меньшую растворимость его в воде и меньшую реакционную способность. По взрывчатым свойствам он соответствует тротилу.

Крезол в сыром виде мало пригоден для нитрования, так как состоит из смеси мета-, орто- и пара-изомеров, из которых только *м*-крезол дает тринитропроизводное.

Тринитро-*м*-крезол



представляет собой кристаллическое вещество светло-желтого цвета с температурой плавления 109,5 °С Прессованием и заливкой можно получить тринитро-*м*-крезол плотностью 1,64 Он растворяется в воде труднее, чем пикриновая кислота Так, в 100 вес ч. воды растворяется при 15 °С 0,15, при 25 °С 0,20 и при 100 °С 1,83 вес. ч.

Тринитро-*м*-крезол легко растворяется в этиловом спирте, этиловом эфире, бензоле и ацетоне. Химические свойства его подобны свойствам пикриновой кислоты. С металлами и их окислами он образует соли, называемые крезилатами. Крезилаты несколько менее чувствительны к удару и нагреванию, чем соответствующие пикраты. Так же как и для пикратов, наиболее чувствительны к удару соли тяжелых металлов, самая же чувствительная из них свинцовая соль.

2,4,6-Тринитро-*м*-крезол образует продукты присоединения со следующими ароматическими углеводородами в мольном отношении 1 : 1 [75]:

	Т. пл., °С
С нафталином	124,6 [83]
С аценафтеном	118
С фенантреном	113
С флуореном	107
С ретеном	118

Тринитрокрезол — вещество вполне стойкое, он начинает разлагаться около 200 °С. Температура вспышки его 275 °С. Он несколько менее чувствителен к удару, чем пикриновая кислота, уступает ей по фугасному и бризантному действию: расширение в бомбе Трауцля 275 мл, бризантность по Касту 4,2 мм, скорость детонации 6850 м/с, объем газообразных продуктов взрыва 675 л/кг, теплота взрыва 925 ккал/кг. Температура взрыва 2700 °С.

Теплота образования тринитро-*м*-крезола 54,1 ккал/моль [84]. Тринитрокрезол в самостоятельном виде не применяется. Во Франции его использовали в виде сплавов с пикриновой кислотой. Наибольшее применение имел сплав, состоящий из 60% тринитрокрезола и 40% пикриновой кислоты, под названием крезолит. Ценным свойством этого сплава является его меньшая чувствительность к удару, чем у пикриновой кислоты, низкая температура плавления (75—80 °С) и пластичность при 65—70 °С, что позволяет легко получать плотный заряд ($\rho = 1{,}65$). В Австрии применялась аммониевая соль тринитрокрезола, которая особой ценности как взрывчатое вещество не представляет.

Получение тринитрокрезола. Исходным материалом для получения тринитрокрезола служит *м*-крезол, который получается из среднего масла каменноугольной смолы в смеси с о- и *п*-крезолами.

Технический каменноугольный крезол имеет примерно следующий состав: 40% орто-, 35% мета- и 25% пара изомера. Свойства изомеров крезола приведены ниже:

	Орто	Мета	Пара
Температура кипения, °С	190,8	202,8	202,0
Температура плавления, °С	30	3—4	36

м-Крезол при нитровании дает 2,4,6-тринитро-*м*-крезол с выходом около 80%. о- и *п*-Крезолы в условиях нитрования мета-изомера полностью окисляются с образованием щавелевой кислоты. Нитрование их при низкой температуре позволяет получить тринитропроизводные, которые настолько нестойки, что разлагаются даже при обработке холодной водой. Поэтому прежде чем использовать технический крезол на нитрование, его подвергают разгонке, при которой отделяется орто-изомер, а пара-изомер и мета-изомер остаются в смеси как имеющие близкие точки кипения. Выделенный так называемый технический *м*-крезол содержит около 40% *п*-крезола.

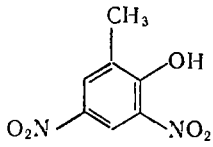
Дальнейшее разделение этих изомеров может быть достигнуто обработкой технического *м*-крезола олеумом. При этом *п*-крезол дает кристаллическое сульфосоединение, слаборастворимое в кислоте, а *м*-крезол — сульфосоединение, хорошо растворимое в кислоте. Кристаллы сульфосоединения *п*-крезола отфильтровывают, а раствор сульфосоединения *м*-крезола в серной кислоте подвергают нитрованию, получая тринитро-*м*-крезол.

Из сульфопроизводного *п*-крезола можно нитрованием получить динитропроизводные или обработкой паром выделить исходный *п*-крезол. Однако более экономичным является использование на нитрование технического *м*-крезола без выделения из него параизомера.

Технологический процесс получения тринитрокрезола сходен с технологическим процессом получения пикриновой кислоты из фенола, с той разницей, что условия нитрования должны быть мягче, чтобы уменьшить долю окислительных процессов, так как присутствующая в ядре метильная группа не только облегчает нитрование, но и усиливает окисление.

Выход тринитрокрезола составляет около 50% от теоретического; столь малый выход объясняется главным образом окислением *п*-крезола

В последние годы значительный интерес приобрел 3,5-динитро-*о*-крезол



как продукт, обладающий значительной гербицидной активностью Применяют его в виде аммониевой соли (препарат динок). Этот

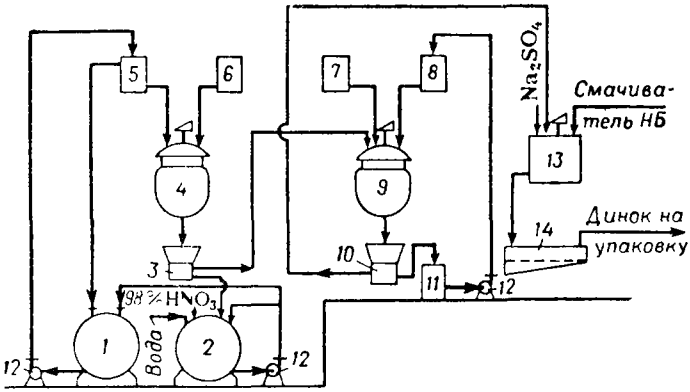


Рис 81. Схема производства препарата динок (аммониевой соли динитро-*о*-крезола)

1—емкость для конц HNO_3 *2*—емкость для разб HNO_3; *3*, *10*—вакуум воронки, *4*—реактор; *5*, *6*, *7*, *8*—мерник, *9*—нейтрализатор, *11*—сборник маточника аммониевой соли динитро-*о*-крезола, *12*—центробежный насос, *13*—смеситель

продукт может быть получен через дисульфопроизводное о-крезола, например насыщением его водного раствора окислами азота [85].

Позже были исследованы методы получения 3 5 динитро *о* крезола с использованием на нитрование сульфопроизводного не только окислов азота, но и азотной кислоты [86, 87] Предложен непрерывный способ получения 3 5 динитро-о крезола нитрованием сульфо *о*-крезола 70% ной азотной кислоты [88] Оба компонента пропускают через калиброванные сопла в охлаждаемую водой металлическую трубку Выход динитро-*о*-крезола составляет 80% от теоретического

Иссуар [89] подробно изучил обе стадии процесса получения 3,5 динитро-*о*-крезола сульфирование и нитрование Он предложил следующий температурный режим: для стадии сульфирования 90—100 °С и для стадии нитрования 20—25 °С при введении первой нитрогруппы и 60—70 °С при введении второй нитрогруппы

В настоящее время в промышленности 3,5-динитро-*о*-крезол получают по следующей схеме [90] сульфирование *о*-крезола до моно-

сульфокислоты; разбавление сульфомассы водой; двухстадийное нитрование *о*-крезолсульфокислоты 60%-ной азотной кислотой. В процессе образуется 18—20%-ная отработанная кислота (регенерация которой нецелесообразна), а также большое количество (до 20 м³ на 1 т продукта) токсичной сточной воды.

Разработан метод получения 3,5-динитро-*о*-крезола прямым нитрованием *о*-крезола азотной кислотой [90]. Технологическая схема этого процесса (включающая получение аммониевой соли), предложенная промышленности, показана на рис. 81.

Азотная кислота 45—47%-ной концентрации готовится в емкости *2* разбавлением концентрированной кислоты водой или укреплением отработанной кислоты (25—28%-ная HNO_3) и центробежным насосом из емкости *1* через мерник *5* подается в реактор *4*. Сюда из мерника *6* дозируется *о*-крезол. Получаемый в реакторе динитро-*о*-крезол отфильтровывают от маточной кислоты на вакуум-воронке *3* или на вакуум-фильтре барабанного типа, а затем подают в нейтрализатор *9*, куда поступает также свежая и оборотная аммиачная вода (из мерника *8*) и по мере необходимости свежая вода (из мерника *7*) Аммониевую соль динитро-*о*-крезола фильтруют от маточного раствора, который собирают в сборник *11*, откуда центробежным насосом возвращают в цикл. После этого соль подают в смеситель *13* Сюда же загружают сульфит натрия и смачиватель НБ. Готовый препарат просеивают через сито *14* и упаковывают в тару

Этот метод производства динитро-*о*-крезола экономически выгоднее существующего, может быть легко переведен на непрерывный и почти не имеет промышленных стоков.

ЛИТЕРАТУРА

1 Woulff P, Phil Trans Roy Soc (London) **161**, 129 (1771).
2 Laurent A, Ann chim phys [3], **3**, 195 (1842); Ann der Chem, **41**, 98 (1842), **43**, 200 (1843)
3 Schmidt R, Glutz L, Ber, **2**, 52 (1869)
4 Welter, Ann chim phys, [1] **29**, 301 (1799)
5 Sprengel H, J Chem Soc (London), **26**, 803 (1873)
6 Turpin E., франц пат 167512, 1885, англ пат 15089, 1885; герм пат. 38734, 1889
7 Горст А Г, Пороха и взрывчатые вещества, Оборонгиз, 1949, 1957
8 Горст А Г, Химия и технология нитросоединений, Оборонгиз, 1940
9 Титов А И, Лаптев Н Г, ЖОХ, **18**, 741 (1948), **19**, 267 (1949)
10 Chemistry (Hayes Little Brown and Company), v IV, Boston, 1948, p 43
11 Westheimer F, Segel E, Schramm K, J Am Chem Soc, **69**, № 4, 773 (1947)
12 Colley R A, Chim et ind, **59**, 645, 759 (1946)
13 Юкельсон И И, Технология основного органического синтеза, Изд. «Химия», 1968
14 Arnal F, J Chem Soc (London) **123**, 3111 (1923)
15 Dey M, Govindachari T, C A, **38**, 3264 (1944)
16 Garner W E, Abernethy C L, Proc Roy Soc, **A99**, 213 (1921).
17 Kendall J., Carpenter C. D, J. Am Chem Soc, **36**, 2510 (1914).

18 Körner G., Jahresber., **1867**, 615, **1875**, 324, 344.
19 Armstrangt H E, J Chem. Soc. (London), **24**, 175 (1871); Jahresber, **1871**, 661.
20 Hübner H., Schneider W, Ann der Chem, **167**, 92 (1873)
21 Bantlin A, Ber, **8**, 61 (1875); 11, 2103 (1878).
22 Desvergnes L, Chim. et ind., **22**, 451 (1929); **26**, 507 1271 (1931); 27, 278, 527, 1038 (1932).
23 Kremann R, Monatsh, **25**, 1215, 1271 (1904).
24. Сапожников А. В, Гельвич П., Рдултовский В, Ж, **35**, 1072 (1903—1904).
25 Kremann R, Monatsh, **31**, 201 (1910); **40**, 35, 189 (1919); **42**, 117, 144, 147, 167, 181, 199 (1921).
26 Шутов Г. М, Збарский В А, Жилин В Ф, Чиркова Р. Г., Орлова Е Ю, ЖОХ, **37**, 783 (1967).
27 Urbanski T., Chemistry and Technology of Explosives, v. I, Warszawa, 1964
28 Encyclopedia of Chemical Technology, ed R E Kirk, D E. Othmer, v. 6, New York, 1951, p 50.
29 Dolinska J H, Ber., **38**, 1836 (1905)
30 Findlay A, J Chem Soc (London), **81**, 1217 (1902).
31 Duff J. C, Bills E J., J. Chem Soc. (London), **1930**, 1331.
32. Ives D. J G, Moseley P G N, J Chem Soc (London), **1966**, 754
33 Жилина Л П, Мищенко К П, ЖПХ, 38, № 12, 2856 (1965).
34 Sisley P., Bull Soc chim. France, **3**, 28, 401 (1902).
35. Mindowicz J, Zeszyty Polit Gdanskiej Chem, **III**, 21 (1959).
36 Rinkenbach W. H, J Am. Chem Soc., **52**, 115 (1930).
37 Taylor C, Rinkenbach W, J Am. Chem. Soc., **46**, 1504 (1924).
38. Kross R. D, Fasel V A, J Am Chem Soc, **79**, № 1, № 38 (1957)
39 Hammics D, J Soc. Chem. Ind., **40**, 26 (1921).
40 Bobtelsky M, Kertes S, Bull Soc chim. France, № 3, 325 (1955).
41. Robertson R, Garmer W, Proc. Roy. Soc., **A103**, 539 (1933).
42 Schmidt A, Z ges Schiss- und Sprengstoffw, **31**, 37 (1936).
43 Roth J, Z ges Schiss- und Sprengstoffw, **28**, 2, **51**, 80, 113 (1923)
44 Ингольд К К, Механизм реакций и строение органических соединений, ИЛ, 1959, стр 241
45. Melander L, Arkiv Kemi, **2**, 213 (1950).
46 Ворожцов Н Н мл, Анилокрасочная пром., **4**, 65 (1934).
47. Спрысков А А, ЖОХ, 8, 857 (1938); 14, 833 (1944).
48 Doll M, Bull. Soc. chim. France, **27—28**, 370 (1920).
49 Ильинский М А, Ber., **36**, 4194 (1903).
50 King R., J. Chem. Soc. (London), **119**, 2105 (1921).
51. Marqueyrol M, Loriette P., Mém poudres, 18, 2 (1921).
52 Obermiller J, Ber, **40**, 3623 (1907); **41**, 696 (1908)
53 Wilkinson R, Ind Chem, **27**, № 313, 59 (1951).
54 Erikson D, J Bacteriol, **41**, 271 (1941)
55 Moor F.W, J Gen. Microbiol, **3**, 143 (1949).
56 Роговской Т И, Микробиология (Москва), **20**, 205 (1951)
57 Simpson J R., Evans N. C, Biochem. J, 55, (2)XXIV (1953).
58 Jensen H, Gundersen K, Nature, **175**, 341 (1955).
59 Aubertein P., Mém. poudres, **38**, 13 (1956)
60 Desvergnes L, Chem. et ind, **22**, 451 (1922); Aristof E. E, Brecheuridge J G, Ind. Eng. Chem, **40**, 1281 (1948).
61. Westheimer F H., J. Am. Chem Soc, **69**, 773 (1947); Bachmann W., Chemerda J, Deno N., Harning E., J Org Chem, **13**, № 3, 390 (1948)
62 Vignon L, Bull. Soc. chim. France, [4], **27**, 547 (1920).
63. Wolffenstein R, Böters O, герм пат. 194883, 1906, Ber, **46**, 5861 (1913)
64 Wright G F, Ind Eng Chem, **40**, 1281 (1948)
65 Medard M. L, Tables thermochimiques a Lusage des techniciens des Substances explosive, Paris, 1954.

66 Schramm R, Westheimer F, J Am Chem. Soc, **70**, № 5, 1782 (1948).
67 Salkowski H, Ann der Chem, **174**, 259 (1874).
68. Ilzhofer H., Arch Hyg, **87**, 213 (1918).
69. Desvergnes L, Mém. poudres, **19**, 217, 269 (1922).
70 Du Pont de Nemours, пат США 976211, 1910
71. Decker H, Solonina B, Ber, **35**, 3217 (1902); **38**, 64 (1905), Meyer K, Gottlieb-Billroth A, Ber, **52**, 1476 (1919); Kehrmann F, Decker H, Ber., **54**, 2429, 2435 (1921).
72 Бубнов П Ф, Инициирующие взрывчатые вещества, Оборонгиз, 1940, стр 230
73 Aubertein P, Emeury J., Mém poudres, **39**, 7 (1957).
74 Knox J, Richards M, J Chem Soc (London), **115**, 522 (1919)
75 Ефремов Н Н. Ж, **51**, 353 (1918), **59**, 391 (1927)
76 Шутов Г. М., Збарский В. Л., Жилин В Ф., Орлова Е. Ю, НТК, МХТИ, Тезисы докладов, Москва, 1964, стр 31.
77 Шутов Г М, Збарский В Л, Жилин В Ф, Орлова Е Ю, ЖОХ, **35**, 1358 (1965)
78 Шутов Г. М, Збарский В. Л, Жилин В Ф, Орлова Е. Ю., ЖОХ, **33**, 3210 (1963).
79 Шутов Г. М и др, Ж орг. хим, **7**, 310 (1971).
80 Médard L, Mém poudres, **37**, 25 (1955).
81 Wilkinson J W, пат. США 2246963, 1941
82 Mertz V, Zetter G, Ber **12**. 2037 (1879)
83 Сапожников А В, Рдултовский В, Ж, **35**, 1073 (1903).
84 Garner W E, Abernet o C. L, Proc Roy Soc, **99**, 213 (1921).
85 Datta R L., Varma P S, J Am Chem Soc, **41**, 2040 (1919).
86. Reverdin F, Roethlisberger A, C, **3**, 446 (1920).
87 Veibel S, Ber, **62**, 1583 (1929), **63**, 2074 (1930)
88 Пат ФРГ 805645, 1951, C A, **2**, 1041c (1952)
89 Issoir J, Mém poudres, **36**, 38 (1954).
90 Бурлакова Т. И, Герцберг Л. Я, Хим пром, **9**, 22 (1962).

ГЛАВА 7

АЛИФАТИЧЕСКИЕ НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Несмотря на то что алифатические нитросоединения известны уже с 1856 г., когда Шишковым впервые были синтезированы три-и тетранитрометан, промышленное производство алифатических нитросоединений было начато значительно позже, чем производство ароматических нитросоединений. Первая установка по получению нитропарафинов стала работать в США в 1937 г., в Англии — в 1946 г. Химия нитропарафинов получила должное развитие лишь в последние 20—25 лет. Широкий промышленный синтез стал возможен после того, как были изучены закономерности нитрования парафинов, приводящие к образованию нитропроизводных низших углеводородов: нитрометана, нитроэтана, нитробутана. В настоящее время нитропарафины производят во многих странах в заметных количествах, например, в 1956 г. мощность только одной из действующих в США установок составляла 15 000 т/год [1, 2]

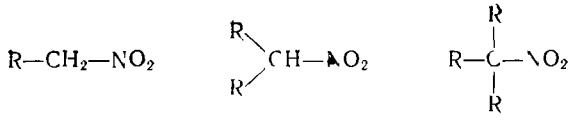
Развитию производства нитропарафинов способствует наличие широкой сырьевой базы, так как алифатические углеводороды являются основной частью нефти, промышленного и природного газа [3] Используя соединения этого класса, удается легко синтезировать ряд ценных химических продуктов нитро- и аминоспирты, нитрамины, альдегиды и кетоны, карбоновые и нитрокарбоновые кислоты галогеннитросоединения и другие, являющиеся исходными продуктами для получения синтетических моющих средств, лекарственных препаратов, пластификаторов, инсектицидов. Низкомолекулярные нитропарафины применяются в качестве растворителей в лакокрасочной промышленности [4]. Многие из указанных соединений уже применяются в современной промышленности органического синтеза [5, 6].

На основе полинитропарафинов возможен синтез взрывчатых веществ и компонентов твердого ракетного топлива [7, 8]. Сполна нитрованные парафины, такие, как тетранитрометан и гексанитроэтан, могут найти применение в качестве окислителей в ракетных топливах.

В настоящее время имеется более 6000 опубликованных работ по нитропарафинам, что свидетельствует о большом интересе к этому классу соединений.

Строение нитропарафинов

Известны первичные, вторичные и третичные нитропарафины в зависимости от того, у какого атома углерода — первичного, вторичного или третичного — находится нитрогруппа:

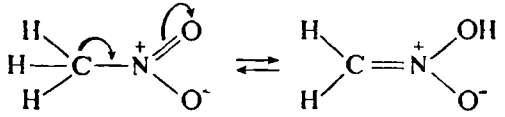


По числу нитрогрупп различают моно-, ди-, тринитросоединения и т д.

Полинитропарафины, кроме обычного (по одной нитрогруппе у углеродного атома цепи), могут иметь строение геминальное (содержать две или три нитрогруппы у одного атома углерода).

Полинитропарафины, в которых нитрогруппы расположены у соседних атомов углерода, называются вицинальными. Геминальные и вицинальные нитросоединения различаются физическими и химическими свойствами.

Сильная электроноакцепторная группа NO_2 вызывает в нитропарафинах отрицательные индукционный и таутомерный эффекты (см. стр. 17). При этом *T*-эффект очень ярко выражен и проявляется в таутомерии нитросоединений (первичных и вторичных)

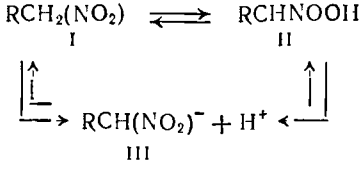


I II

которую называют нитро — *аци*-нитротаутомерией.

В отличие от очень слабо электролитически диссоциирующих нитросоединений (I) их изомеры — *аци*-нитросоединения (II) — довольно сильные кислоты. Поэтому равновесие всегда смещено в сторону малодиссоциированных истинных нитросоединений. Например, для нитрометана в воде при 20 °С константа таутомерного равновесия $K_T = 10^{-17}$.

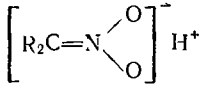
В настоящее время общепринятой является следующая схема таутомерных превращений [9]



III

согласно которой обе таутомерные формы (I) и (II) могут диссоциировать по кислотному механизму на протон и анион (III). Для нитросоединений с высокой кислотностью (например, динитрометан, тринитрометан) возможность существования недиссоциированной *аци*-формы (II) ставится под сомнение [10—12], и выдвигается предположение, что для указанных соединений *аци*-форма

имеет ионное строение:



т. е. существует только равновесие между истинным нитросоединением (I) и ионами *аци*-формы (III). При этом пара электронов, связывающая углерод с ушедшим протоном, перемещается, осуществляя связь углерода с азотом. В результате отрицательный заряд аниона распределяется равномерно между атомами кислорода нитрогруппы.

Первичные и вторичные нитропарафины являются псевдокислотами, способными диссоциировать с образованием аниона. В анионах *гем*-динитросоединений обе нитрогруппы расположены практически в одной плоскости.

В случае тринитрометана они значительно выведены из плоскости, образуемой атомами углерода и азота (углы связей N—C—N ~ 120°), и в ИК-спектре его солей появляются полосы незаряженной нитрогруппы [10—12].

Геминальное расположение нитрогрупп резко сказывается на частотах симметричного и антисимметричного колебаний нитрогруппы — наблюдается уменьшение частоты симметричного и увеличение частоты антисимметричного колебаний. Для мононитросоединений эти величины составляют соответственно 1380 и 1550 $см^{-1}$, для *гем*-динитросоединений — 1330 и 1575 $см^{-1}$, для *гем*-тринитросоединений 1300 и 1600 $см^{-1}$ и для тетранитрометана — 1265 и 1620 $см^{-1}$.

Наблюдается резкое смещение частот симметричного и антисимметричного колебаний NO_2-группы в анионах нитросоединений (например, в $RC(NO_2)_2^-$ они равны 1150 и 1240 $см^{-1}$).

Свойства нитропарафинов [13]

Мононитропарафины представляют собой бесцветные жидкие или твердые вещества. Ниже приведены их физические свойства:

	Т. кип., °С	ρ_0^{15}	n_D^{20}
Нитрометан	101,2	1,132	1,3935
Нитроэтан	114,0	1,047	1,3901 (24 °С)
1-Нитропропан	131,6	1,008	1,4003 (24 °С)
2-Нитропропан	120,8	1,024	—
1-Нитробутан	152,9	—	—
2-Нитробутан	139,6	0,988	—
1-Нитро-2-метилпропан . . .	137—140	—	—
2-Нитро-2-метилпропан . . .	126,5	—	—
1-Нитропентан	172—173	0,948	1,4218
2-Нитрогексан	193—194	0,949	—

Из приведенных данных видно, что с увеличением молекулярного веса мононитропарафинов температура кипения их увеличивается, а плотность уменьшается.

Мононитропарафины плохо растворимы в воде. Так, в 100 мл воды при 90 °С растворяется 9,8% нитрометана. Растворимость остальных членов гомологического ряда снижается вместе с ростом углеводородного радикала. Низкомолекулярные нитропарафины с водой образуют азеотропные смеси. Мононитропарафины хорошо растворимы в бензоле, толуоле, ксилоле, спирте, ацетоне, карбоновых кислотах Низшие нитропарафины сами являются растворителями многих органических веществ, в том числе нитро- и ацетилцеллюлозы, а также виниловых смол [14].

Динитропарафины — бесцветные, в большинстве случаев кристаллические вещества, нерастворимы в воде, хорошо растворимы в органических растворителях. В работе [15] приведено давление паров важнейших нитропарафинов, в [16, 17] даны их термодинамические свойства, в [18] — физические свойства.

Характерная реакционная способность нитропарафинов обусловливается как склонностью нитрогруппы к различным превращениям, так и влиянием ее на другие реакционные центры в молекуле.

В первичных и вторичных нитропарафинах водород, стоящий у углерода, связанного с нитрогруппой, подвижен, благодаря чему эти нитросоединения способны к ряду характерных для них реакций, связанных с их способностью к диссоциации.

Наиболее реакционноспособны анионы нитросоединений; в большинстве случаев реакции с участием нитросоединений протекают в полярных растворителях, способствующих ионизации нитропарафинов, или катализируются основаниями.

Кислотность нитропарафинов повышается с увеличением числа нитрогрупп, особенно если последние расположены у одного углеродного атома. Так, нитрометан является слабой кислотой ($pK_a \sim 10^{-11}$, слабее H_2CO_3), динитрометан превосходит карбоновые кислоты ($pK_a \sim 10^{-4}$), а тринитрометан приближается к сильным минеральным кислотам ($pK_a \sim 10^{-1}$). Константы диссоциации некоторых нитропарафинов в протонных и апротонных растворителях даны в [13], а колебательные спектры их солей в [19].

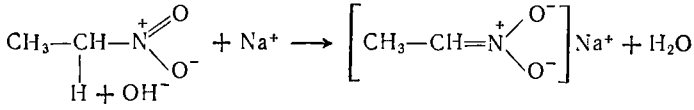
Найдена количественная зависимость между константами диссоциации и индукционными константами заместителей σ^* (Тафт) и показано, что существенным фактором, влияющим на константу диссоциации, является индукционный эффект заместителя [10, 12].

Исследование кислотно-основных свойств нитросоединений в протонных и апротонных растворителях показало, что анионы сильно сольватированы в протонных растворителях за счет образования водородных связей и сравнительно слабо или даже совсем не сольватированы в апротонных диполярных растворителях [11, 20, 21] Авторы [21] считают, что кислотность соединений в протонных средах в значительной степени может быть усилена действием сольватирующих эффектов, и этим объясняют различие констант у мононитропарафинов в воде и других протонных растворителях.

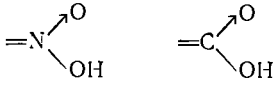
Нитропарафины, содержащие атом водорода в α-положении к нитрогруппе, являются псевдокислотами и образуют со щелочами

растворимые в воде соединения, обладающие свойствами нейтральных солей, образование которых связано с внутримолекулярной перегруппировкой истинной формы в *аци*-форму [13, 21—24]

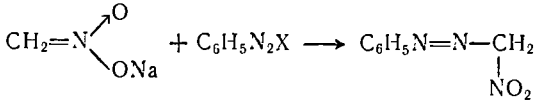
Взаимодействие нитропарафинов со щелочами протекает по следующей схеме [23, 24]



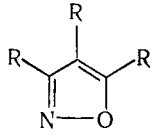
аци-Формы нитросоединений по аналогии с карбоновыми кислотами называют нитроновыми кислотами, так как характерные группы в обоих случаях построены однотипно:



Соли нитропарафинов обладают высокой реакционной способностью, например, с диазониевыми солями протекает следующая реакция [25—28]



При действии на первичные нитропарафины концентрированных щелочей, кроме образования солей нитроновых кислот, проходят также побочные реакции, ведущие к глубокому изменению исходного продукта. Так, нитрометан конденсируется с образованием метазановой кислоты [29]. Гомологи первичных нитропарафинов образуют триалкилизоксазолы [30]:



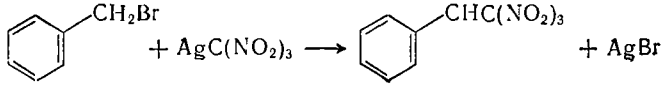
Нитропарафины образуют соли также и с другими металлами и органическими основаниями. При этом соли серебра и ртути, в зависимости от полярности растворителя, существуют в виде ионной пары или в виде металлорганического соединения.

Соли нитропарафинов с галогенизамещенными соединениями вступают в реакцию, подобную реакции Мейера

$$R_2CNO_2Me + XR'Y \longrightarrow R_2C(NO_2)R'Y + MeX$$

где X — Cl, Br, I, Y — H, COOR и т. п.

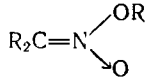
Например, из бензилбромида и серебряной соли нитроформа может быть получен тринитроэтилбензол.



Ртутные соли нитропарафинов способны присоединяться по неактивированным двойным связям:

$$[(NO_2)_3C]_2Hg + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow (NO_2)_3CCH_2CH_2HgC(NO_2)_3$$

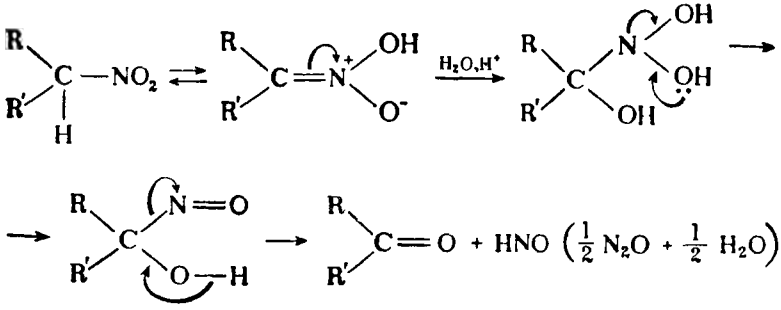
Алкилирование солей *аци*-нитропарафинов в определенных условиях приводит к химически активным эфирам *аци*-формы (*О*-эфирам).



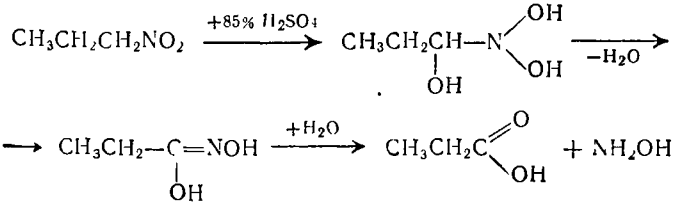
Ультрафиолетовые и инфракрасные спектры таких соединений существенно отличаются от спектров нитросоединений в нормальной форме и от спектров анионов *аци* формы

Подкисление солей приводит к образованию исходных нитросоединений Однако параллельно с обменной реакцией протекает кислотный гидролиз, который в случае мононитропарафинов и минеральных кислот становится основным процессом. Гидролиз солей мононитропарафинов в разбавленных минеральных кислотах приводит к образованию карбонильных соединений и закиси азота — реакция открыта Нефом [31], а позже исследована Наметкиным [32], Джонсоном и Дегерингом и др. [33].

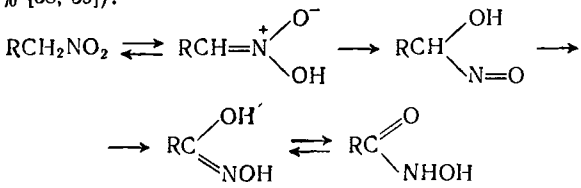
Согласно современным представлениям, реакция Нефа протекает следующим образом: молекула воды атакует анион нитросоединения, и при последующей дегидратации получается оксинитрозосоединение, которое распадается с образованием альдегида или кетона:



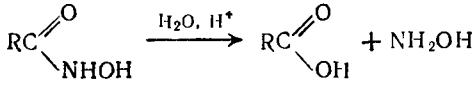
При действии минеральных кислот на первичные нитропарафины образуются также карбоновые кислоты и гидроксиламин (при использовании 85% H_2SO_4 выход продуктов превышает 90%) [34]. В США применяют эту реакцию в промышленности для получения гидроксиламина из 1-нитропропана [1, 2, 35]:



При проведении реакции в концентрированной серной или фосфорной кислоте, как впервые показал Бромберг [35, 36], основным продуктом может быть гидроксамовая кислота. Неницеску предлагает схему взаимодействия нитропарафинов с минеральной кислотой [37], согласно которой гидроксамовая кислота образуется при каталитическом действии минеральной кислоты, способствующей ионизации нитросоединения (действительно, растворенные в серной кислоте мононитропарафины ионизируются, например, нитрометан в 100%-ной H_2SO_4 ионизирован на 20% [38, 39]):



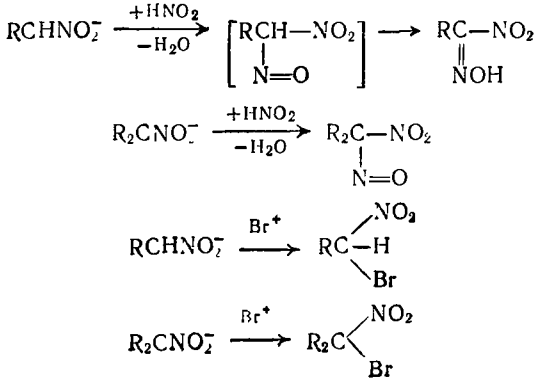
Далее идет гидролиз гидроксамовой кислоты в карбоновую кислоту и гидроксиламин



В работе [40] изучена кинетика кислотного гидролиза и предложен механизм гидролиза, лимитирующей стадией которого является образование *аци*-формы.

гем-Динитросоединения устойчивы по отношению к минеральным кислотам, и лишь длительное нагревание вызывает переход их в карбоновые кислоты [41]. Полинитропарафины при кипячении с минеральными кислотами переходят в соответствующие нитрокарбоновые кислоты, причем тринитрометильная и *гем*-динитрогруппы в этих условиях не реагируют. Если $C(NO_2)_3$-группа расположена в α-положении к активированной метиленовой группе, то она отщепляется с образованием соответствующего карбоксильного соединения [41].

Анионы первичных и вторичных нитропарафинов нитрозируются [9] и галогенируются с образованием *гем*-дизамещенных производных:



Нитрозосоединение первичного нитропарафина перегруппировывается в алкилнитроловую кислоту, которая при нейтрализации дает соль темно-красного цвета.

Нитронитрозопроизводные вторичных нитропарафинов, называемые псевдонитролами, при нейтрализации остаются неизменными и лишь при расплавлении или растворении (в хлороформе, эфире) приобретают синюю окраску [42].

Третичные нитропарафины с азотистой кислотой не взаимодействуют.

Анионы нитропарафинов очень легко реагируют с хлором и бромом [43, 44] Из первичных нитропарафинов могут образоваться моно- и дигалогенпроизводные, а из нитрометана — трихлорметан, причем замещение каждого последующего атома водорода протекает легче, чем предыдущего [45]:

$$CH_3NO_2 \xrightarrow{Br^+,\ k_1 \approx 10^{-5}\ мин^{-1}} CH_2BrNO_2 \xrightarrow{Br^+,\ k_2 \approx 10^{-3}\ мин^{-1}}$$

$$\longrightarrow CHBr_2NO_2 \xrightarrow{Br^+,\ k_3 \approx 10^{-1}\ мин^{-1}} CBr_3NO_2$$

Реакция имеет промышленное значение [6].

Вторичные нитропарафины дают одно бромпроизводное, а третичные совсем не реагируют с галогенами.

Хлорирование нитропарафинов в условиях образования радикалов (при облучении ультрафиолетовым светом в отсутствие оснований) приводит к замене атомов водорода, более удаленных от нитрогруппы (начиная с β-атомов):

$$CH_3CH_2CH_2CH_2NO_2 \xrightarrow{Cl_2}$$

$$\longrightarrow ClCH_2CH_2CH_2CH_2NO_2 + CH_3{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}HCH_2CH_2NO_2 + CH_3CH_2\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}HCH_2NO_2$$

Нитропарафины в нормальной форме устойчивы к действию окислителей, а в щелочной среде окисляются, образуя карбонильные соединения [46—47]:

$$R_2C{=}NOONa \xrightarrow{[O]} R_2CO + NaNO_2$$

Восстановление нитропарафинов протекает подобно восстановлению их ароматических аналогов в несколько стадий:

$$R_2CHNO_2 \xrightarrow{[H]} R_2CHNO \rightleftarrows R_2C{=}NOH \xrightarrow{[H]} R_2CHNH(OH)$$

$$\downarrow H_2O,\ t^\circ \qquad\qquad \downarrow [H]$$

$$R_2CO + NH_2OH \qquad R_2CHNH_2$$

Одновременно как побочный продукт образуются карбонильные соединения.

В зависимости от природы применяемого восстановителя реакция может останавливаться на той или другой стадии Так, применение железа с соляной или уксусной кислотой и каталитическое гидрирование в присутствии никеля Ренея приводит к полному восстановлению до аминов При действии хлорида

олова восстановление идет до оксимов, тогда как применение цинка в растворе NH_4Cl позволяет получить гидроксиламины При перегонке оксимов с водяным паром в кислой среде получаются соответствующие альдегиды или кетоны и гидроксиламин [48—59]

При действии восстановителей в мягких условиях тринитрометильные [61] и галогендинитрометильные соединения превращаются в динитрометильные производные:

$$RC(NO_2)_2X \xrightarrow{KI} [RC(NO_2)_2]^-K^+$$

где $X = -NO_2$, $-Cl$, $-Br$, $-I$.

Особого внимания заслуживает способность нитропарафинов вступать в реакции Михаэля, Анри и Манниха, позволяющая синтезировать бифункциональные полинитросоединения, в том числе пригодные для использования в качестве взрывчатых веществ и компонентов твердых ракетных топлив.

Присоединение нитропарафинов по активированной двойной связи (реакция Михаэля) легко протекает в полярных или щелочных средах, в зависимости от pK_a нитропарафина, и является присоединением анионного типа:

$$R_2CHNO_2 \rightleftarrows [R_2CNO_2]^- + H^+$$

$$R'CH{=}CHX \xrightarrow{[R_2CNO_2]^-} R_2C(NO_2)CR'H{-}\bar{C}HX \xrightarrow{H^+} R_2C(NO_2)CR'HCH_2X$$

где $X = -NO_2$, $-SO_2R$, $-\underset{\underset{O}{\|}}{C}OR$, $-\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}R$, $-C{=}N$, $-OR$.

В сильнощелочных средах полученные соединения разлагаются с образованием исходных продуктов.

В литературе приведены многочисленные примеры почти количественного выхода основного продукта при взаимодействии нитрометана с акрилонитрилом [62], α,β-ненасыщенными жирными кислотами [63], метилвинилкетоном, фенилвинилкетоном [64], винилсульфонами [65], нитропарафинами [66], метилакрилатом [67] и другими соединениями [68]

В слабощелочной среде нитропарафины вступают в конденсацию с карбонильными соединениями (реакция Анри), что приво-

* Реакция открыта в 1887 г Михаэлем [60] и имеет широкое распространение Механизм ее до сих пор твердо не установлен, однако предполагается, что под действием основания (В) образуется анион псевдокислого агента который далее присоединяется к β углеродному атому молекулы α,β-ненасыщенного соединения

$$\begin{matrix}\diagdown\\ -CH\\ \diagup\end{matrix} + B^- \longrightarrow \begin{matrix}\diagdown\\ -C^-\\ \diagup\end{matrix} + BH$$

$$\begin{matrix}\diagdown\\ -C^-\\ \diagup\end{matrix} + RCH{=}CHCOR' \longrightarrow \begin{matrix}RCH\bar{C}HCOR'\\ |\\ C\\ /|\diagdown\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}RCHCH_2COR'\\ |\\ C\\ /|\diagdown\end{matrix}$$

Такой механизм реакции согласуется с тем, что β алкильные группы в ненасыщенном соединении понижают, а β карбэтоксильные — значительно увеличивают скорость присоединения.

дит к образованию нитроспиртов. При этом с одной молекулой нитропарафина может реагировать одна молекула альдегида или кетона или столько молекул, сколько атомов водорода имеется при углероде, связанном с нитрогруппой, если этому не препятствуют пространственные затруднения [69—74]*:

$$RCH_2NO_2 \underset{-OH^-}{\overset{+2O=CR'_2}{\rightleftharpoons}} R-\underset{R'_2COH}{\overset{R'_2COH}{C}}-NO_2$$

$$R_2CHNO_2 \underset{-OH^-}{\overset{+O=CR'_2}{\rightleftharpoons}} R-\underset{R}{\overset{R'_2COH}{C}}-NO_2$$

Эта реакция получила применение в промышленности. Так, нитрометан реагирует с формальдегидом, образуя нитробутилглицерин (триоксиметилнитрометан):

$$CH_3NO_2 + 3HC\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix} \xrightarrow{OH^-} O_2NC\begin{matrix}\nearrow CH_2OH\\ -CH_2OH\\ \searrow CH_2OH\end{matrix}$$

Вторичные нитропарафины реагируют медленнее, чем первичные [75].

Конденсация нитропарафинов с аминами и альдегидами (реакция Манниха)** приводит к получению β-нитроаминов [76—80]:

$$\left.\begin{array}{l} RNH_2 + CH_2O \rightleftharpoons RNHCH_2OH \\ R'CH_2NO_2 \rightleftharpoons H^+ + R'CHNO_2^- \\ H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O \end{array}\right\} \rightleftharpoons RNHCH_2\underset{NO_2}{CH}R' + (OH^-)$$

---

* Эти конденсации — типичные примеры кислотно-основного катализа.

** Реакция открыта Маннихом в 1917 г. Наиболее вероятный механизм реакции, объединяющий схемы с промежуточным образованием оксиметиламинов (I), оснований Шиффа (II) или метилендиаминов (III), включает промежуточное образование катиона (IV)

$$RNH_2 + CH_2O \longrightarrow \begin{cases} \underset{I}{RNHCH_2OH} \overset{H^+}{\rightleftharpoons} [RNH_2CH_2OH \rightleftharpoons RNHCH_2OH_2]^+ \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \downarrow\uparrow \\ \underset{II}{RN{=}CH_2} \overset{H^+}{\rightleftharpoons} [RNH{=}CH_2 \rightleftharpoons \underset{IV}{RNHCH_2}]^+ \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad +RNH_2\downarrow\uparrow -RNH_2 \\ \underset{III}{RNHCH_2NHR} \overset{H^+}{\rightleftharpoons} [RNH_2CH_2NHR \rightleftharpoons RNH_2CH_2NH_2R]^+ \end{cases}$$

$$\begin{matrix}\diagdown\\ -CH\\ \diagup\end{matrix} + RNHCH_2^+ \longrightarrow \begin{matrix}\diagdown\\ -CCH_2NHR\\ \diagup\end{matrix} + H^+$$

Максимальный выход продукта реакции — основания Манниха — определяется свойствами исходных соединений и кислотностью среды. Конденсацию проводят, исходя из нитроспирта (нитропарафин + альдегид) и амина или из раствора метилольного производного амина и нитропарафина. Основания Манниха неустойчивы и легко разлагаются.

ПОЛУЧЕНИЕ НИТРОПАРАФИНОВ

Первый общий метод получения нитропарафинов, предложенный в 1872 г. Мейером [81], не мог быть использован в промышленности вследствие дороговизны исходных материалов нитрита серебра и иодистого алкила.

Попытки получить алифатические нитропроизводные прямым нитрованием серно-азотной кислотной смесью, подобно тому как получают ароматические нитросоединения, не увенчались успехом.

В 1880 г Бельштейн и Курбатов [82] при кипячении определенных фракций кавказской нефти с азотной кислотой получили небольшое количество нитросоединений

В 1893 г. Коновалов [83] и в 1899 г. Марковников [84] установили, что алифатические углеводороды могут нитроваться относительно легко и с хорошим выходом разбавленной азотной кислотой при высокой температуре. Исследования Коновалова получили дальнейшее развитие в работах Наметкина и Титова, показавших, что это радикальный процесс в отличие от нитрования ароматических углеводородов [85].

В настоящее время этот способ применяется в промышленности для нитрования высокомолекулярных алифатических углеводородов в жидкой фазе.

В 1930 г. Гесс [52, 86—94] изучил нитрование в газовой фазе низкомолекулярных членов алифатического ряда и разработал промышленный метод, осуществленный в США в 1937—1940 гг [1, 2] Этот метод используется промышленностью и в настоящее время. Нитруют главным образом пропан в смеси с этаном или бутаном, выделенными из природного газа или газов переработки нефти [95]. Очищать исходное сырье нет необходимости, так как в процессе нитрования идет деструкция, в результате чего получается смесь нитропарафинов.

Эти работы положили начало ряду способов жидкофазного и газофазного нитрования с использованием в качестве нитрующего агента азотной кислоты и окислов азота.

Жидкофазное нитрованке алифатических углеводородов

Нитрование азотной кислотой под давлением

Основоположниками этого процесса, как уже указывалось, были Коновалов [83] и Марковников [84] Они проводили нитрование 10—15% азотной кислотой при 140—150 °С в запаян-

ных трубках [96] и установили следующие закономерности. Третичные атомы водорода реагируют при нитровании наиболее легко, первичные наиболее трудно. Нитрование сопровождается окислением, при этом скорость обоих процессов возрастает с увеличением концентрации азотной кислоты.

Исследования Титова [85] показали, что нитрующим агентом в указанных условиях является возникающая и регенерирующаяся из азотной кислоты радикалоподобная молекула двуокиси азота NO_2, имеющая неспаренный электрон.

Взаимодействие мономера двуокиси азота с алифатическими углеводородами приводит к возникновению радикалов*, крайне быстро соединяющихся со следующей молекулой двуокиси азота:

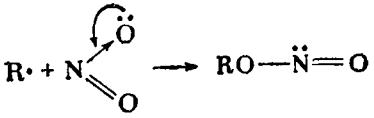
$$R{:}H + \cdot NO_2 \longrightarrow R\cdot + HNO_2$$

$$R\cdot + \cdot NO_2 \longrightarrow RNO_2$$

Одновременно происходит регенерация $\dot{N}O_2$, например:

$$HNO_2 + HNO_3 \longrightarrow H_2O + 2\dot{N}O_2$$

В качестве побочных продуктов вследствие сопряжения в $\dot{N}O_2$ и атаки по кислороду возможно образование эфиров азотистой кислоты:



Последние, вследствие низкой стабильности, вступают в ряд реакций, имеющих обратимый характер, подвергаются гидролизу и другим превращениям с образованием алкоксильного радикала [97], легко реагирующего далее:

$$RONO + H_2O \rightleftarrows ROH + HONO$$

$$RONO \longrightarrow RO\cdot + NO$$

$$RO\cdot + NO_2 \longrightarrow RONO_2$$

При действии азотной кислоты на алифатические углеводороды одновременно с продуктами нитрования в значительном количестве образуются продукты окисления [98]. Выход последних нередко превосходит выход нитросоединений, особенно если процесс ведут при высокой температуре, так как температурный коэффициент реакции окисления больше, чем реакции нитрования.

Пути образования продуктов нитрования и окисления, а также последующие их превращения описаны Титовым [85]

Предложено для жидкофазного нитрования под давлением использовать вместо азотной кислоты окислы азота, что позволяет проводить процесс при

* Свободным радикалом называется реально, хотя бы и кратковременно, существующий незаряженный (и, следовательно, обладающий неспаренным электроном) осколок молекулы.

более низкой температуре (от 150 до 200 °С) и давлении 20 кгс/см²; исследована кинетика этого процесса [99, 100]. В работе [101] на примере нитрования диметилциклогексана двуокисью азота изучена реакционная способность первичных, вторичных и третичных углеродных атомов. Однако это предложение не получило практической реализации из-за образования большого количества продуктов окисления.

Нитрование азотной кислотой при нормальном давлении

Главная трудность жидкофазного нитрования по Коновалову состоит в гетерогенности системы вследствие взаимной нерастворимости алифатических углеводородов и разбавленной азотной кислоты. Вместе с тем образующееся нитросоединение частично растворимо в азотной кислоте и подвергается в ней дальнейшему нитрованию и окислению.

Грундману удалось создать квазигомогенные условия реакции, не требующие повышенного давления [102]. Он установил, что уже при 160—180 °С происходит очень быстрое нитрование парафинов в жидкой фазе перегретыми парами азотной кислоты или двуокисью азота. При этом необходимо, чтобы применяемые для нитрования углеводороды обладали начальной температурой кипения выше 180 °С. Азотную кислоту в этом процессе применяют от 65—70% концентрации и ниже. В последнем случае необходим внешний подогрев [102].

В условиях жидкофазного нитрования ациклических соединений за счет побочных реакций образуются также *гем*-динитросоединения [103].

Жидкофазное нитрование алифатических углеводородов используется в промышленности в больших масштабах. Так, в США в производстве капролактама нитроциклогексан получают жидкофазным нитрованием циклогексана [8].

В публикации [104] установлены условия безопасного выполнения процесса нитрования циклогексана. В работе [105] исследовано влияние концентрации азотной кислоты, температуры, давления, времени выдержки и соотношения компонентов на выход нитроциклогексана при жидкофазном нитровании циклогексана.

В работе [106] исследована относительная реакционная способность первичных и вторичных С—Н-связей в октане при жидкофазном нитровании азотной кислотой и двуокисью азота.

Нитрование четырехокисью азота под давлением [1]

Несмотря на то что этот метод позволяет нитровать в жидкой фазе углеводороды, кипящие ниже 180 °С, вплоть до пентана [99, 107], он не может конкурировать с методом нитрования азотной кислотой вследствие образования значительного количества продуктов окисления.

Процесс проводят следующим образом. Нитруемый углеводород смешивают с жидкой четырехокисью азота (температура кипения 21—22 °С), полученную смесь под давлением азота непрерывно по-

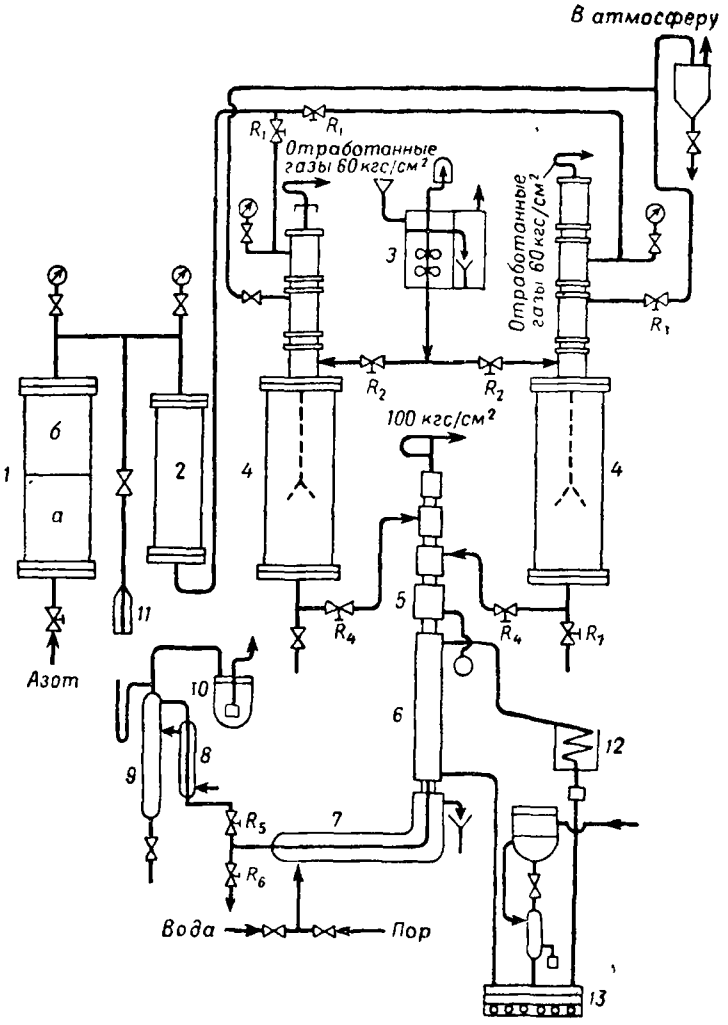


Рис. 82. Схема установки непрерывного нитрования окислами азота под давлением:

1 — колонна для очистки азота, наполненная пемзой, пропитанной H_2SO_4 (*а*), силикагелем (*б*); *2* — буфер; *3* — расходная емкость, *4* — сосуды для впрыскивания реакционной смеси; *5* — печь предварительного нагрева; *6* — основная печь из трубок ФЛУ, *7*, *8* — холодильник, *9* — приемник, *10* — ловушка с глубоким охлаждением *11* — предохранительный сосуд для проверки азота на содержание аммиака 0,01 н. H_2SO_4, *12* — расходная емкость дифенила, *13* — котел для испарения дифенила *R* — вентили.

дают в реакционную трубку, нагретую до требуемой температуры. Время пребывания компонентов в трубке несколько секунд, этого достаточно для прохождения реакции нитрования. Затем продукты реакции подают в холодильник, а давление редуцируют.

На рис. 82 показана схема полупромышленной установки непрерывного нитрования окислами азота под давлением.

Емкость *3* заполняют углеводородом или смесью углеводорода с необходимым для нитрования количеством двуокиси азота и затем сливают ее через регулирующий вентиль R_2 в промежуточные сосуды, из которых смесь впрыскивается в реакционную печь под давлением азота. Азот проходит промывную колонну *1*, предназначенную для очистки его от аммиака, и идет в буфер *2*, а затем через вентиль R_1 в сосуд для впрыскивания реакционной смеси.

Печь состоит из стальной трубы, нагрев которой производится двумя секциями. Входная часть (печь предварительного нагрева *5*) обогревается паром высокого давления, а основная часть печи *6* — парами дифенила до 255 °С. Далее следует холодильник *7*. При помощи редуктора R_5 регулируют скорость пропускания реакционной жидкости через печь для нитрования. После спуска давления нитромасса проходит через холодильник *8* в приемник *9*, а выделившиеся при приведении к нормальному давлению газы проходят в ловушку с глубоким охлаждением *10*, где сжижаются остатки конденсирующихся продуктов.

В зависимости от перерабатываемых углеводородов рабочее давление составляет 20—45 кгс/см^2, температура 150—220 °С и время пребывания 15—17 сек.

При нитровании по этому методу гептан реагирует значительно быстрее изооктана Энергия активации нитрования гептана составляет ~6 ккал/моль, изооктана — 7,5 ккал/моль [108].

Проведение жидкофазного нитрования парафинов четырехокисью азота при гамма-облучении приводит к образованию в продуктах реакции нитритов [109]

Исследование нитрования циклогексана четырехокисью азота в среде CCl_4 показало, что реакция имеет отрицательный температурный коэффициент. Это, по мнению авторов [110], указывает на различие механизмов реакции без растворителя и в неполярном растворителе.

Парофазное нитрование алифатических углеводородов [1]

Нитрование азотной кислотой

Нитрование газообразных парафинов парами азотной кислоты было применено в 1937 г. Гессом [86—93]*. В 1940 г. метод нашел практическое применение благодаря доступности сырья и большой ценности получаемых продуктов.

* Возможность парофазного нитрования алифатических углеводородов от метана до нонана двуокисью азота была открыта Урбанским и Слон в 1936 г. [111].

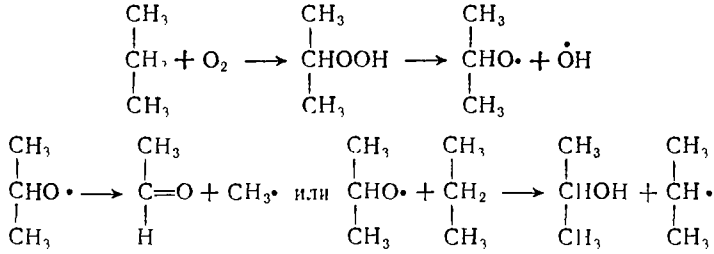
Сущность процесса заключается в том, что пары углеводорода пропускают через змеевиковый теплообменник, куда одновременно поступает концентрированная азотная кислота. Затем смесь паров углеводородов и азотной кислоты проходит через реактор, в котором поддерживается температура 400—450 °С. При этом под воздействием высокой температуры и азотной кислоты происходит распад алифатических углеводородов на свободные радикалы и последующее соединение их с продуктами разложения азотной кислоты — NO, NO_2, H_2O, в результате чего образуются нитрозо-, нитро- и оксипроизводные [112—115].

Мак-Клери и Дегерин [94], подобно Титову, считают, что нитрование алифатических углеводородов парами азотной кислоты идет с образованием свободных радикалов и имеет цепной характер.

Радикальный механизм этих превращений был доказан нитрованием тетраэтилсвинца, в результате чего была получена смесь нитроэтана и этилнитрата [94]. Исследование продуктов кинетики нитрования этана и пропана азотной кислотой и двуокисью азота (при 120—200 °С) показало, что при нитровании азотной кислотой наблюдается индукционный период. На основании этого предложен механизм нитрования, в котором ведущей стадией является разложение азотной кислоты, а последующей — отрыв водородного атома от углеводорода образующейся двуокисью азота.

Исследования Бахмана с соавторами [87, 112, 115] подтвердили радикальный механизм реакции парофазного нитрования парафинов. Они показали, что процесс значительно облегчается при добавлении небольших количеств кислорода, галогенов или других радикалообразующих веществ.

Кислород способствует образованию радикалов посредством образования неустойчивых гидроперекисей:



Галогены также образуют свободные радикалы. Образующийся при этом галогенводород окисляется в свободный галоген, и последний снова образует радикалы. По этой причине для ускорения реакции нитрования галогена требуется значительно меньше, чем кислорода.

Галогены оказывают благоприятное действие и вследствие того, что они соединяются с окисью азота в хлористый нитрозил и тем самым предотвращают обрыв цепи.

Эти исследования позволили считать, что парофазное нитрование идет через образование радикалов и частично по цепному механизму:

а) нитрование

$$HONO_2 \xrightarrow{t^\circ} HO\cdot + \cdot NO_2$$

$$CH_3CH_3 + \cdot OH \longrightarrow CH_3CH_2\cdot + H_2O$$

$$CH_3CH_2\cdot + \cdot NO_2 \longrightarrow CH_3CH_2NO_2$$

или

$$CH_3CH_2\cdot + HONO_2 \longrightarrow CH_3CH_2NO_2 + \cdot OH$$

б) побочная реакция (образование низкомолекулярных нитропарафинов)

$$CH_3CH_2\cdot + ONO \longrightarrow CH_3CH_2ONO$$

$$CH_3CH_2ONO \longrightarrow CH_3CH_2O\cdot + \dot{N}O$$

$$CH_3CH_2O\cdot \longrightarrow CH_3\cdot + CH_2O$$

$$CH_3\cdot + NO_2 \longrightarrow CH_3NO_2$$

$$CH_3\cdot + OHNO_2 \longrightarrow CH_3NO_2 + \dot{O}H$$

Образование низкомолекулярных нитропарафинов путем распада высокомолекулярных

При 400—450 °С проходят также реакции деструктивного нитрования высших углеводородов (с крекингом их цепей), в результате чего получаются нитропроизводные низших углеводородов. Состав продуктов нитрования бутана при 450 °С приведен ниже (%):

Нитрометан	9,0
Нитроэтан	25,0
1-Нитропропан	7,0
2-Нитропропан	28,0
1-Нитробутан	31,0

В случае нитрования парафинов с большим молекулярным весом образуются также небольшие количества полинитросоединений [93]

При этом увеличение количества азотной кислоты способствует образованию полинитросоединений и одновременно усиливаются окислительные процессы [102].

Для промышленности взрывчатых веществ интерес представляют лишь нитропроизводные низших парафиновых углеводородов нитрометан, нитроэтан. Последние могут быть получены парофазным нитрованием при 400—450 °С из высших углеводородов, являющихся основной составной частью нефти [107, 116]

Важное значение с точки зрения безопасности процесса имеет соотношение компонентов. При соотношении горючего (углеводорода) и окислителя (HNO_3) 1:8 (стехиометрическое соотношение) образуется взрывчатая смесь. Поэтому на практике используют смеси, содержащие избыток углеводорода от 2,5 до 10 вес ч. на 1 вес. ч. HNO_3 [117]. Это одновременно способствует увеличению выхода продуктов нитрования по азотной кислоте.

Образующиеся в реакторе окислы азота направляют в абсорберы для регенерации азотной кислоты.

Температура и оптимальное время контакта углеводородов с HNO_3 взаимозависимы [90]: чем выше температура, тем меньше

должно быть время контакта. Например, для пентана при 450 °С достаточно времени контакта 0,22 с, при 398 °С — 1 с, при 366 °С — 2,9 с, а при 248 °С — 852 с.

Оптимальная температура для различных углеводородов различна и определяется прочностью связей. Чем труднее поддается углеводород крекингу, тем выше должна быть температура парофазного нитрования. Так, оптимальная температура нитрования метана составляет 550—600 °С, этана 500—550 °С, пропана 410—450 °С, бутана 380—410 °С. Образующиеся нитропарафины следует немедленно выводить из зоны высокой температуры, чтобы предотвратить их разложение.

Оптимальная температура падает с увеличением молекулярного веса углеводорода и при разветвлении углеродной цепи Углеводороды с большим молекулярным весом, а при равном молекулярном весе — изомерные легче крекируются

Давление не сказывается на характере парофазного нитрования, но оказывает большое влияние на скорость его протекания, так как при увеличении давления повышается объемная концентра-

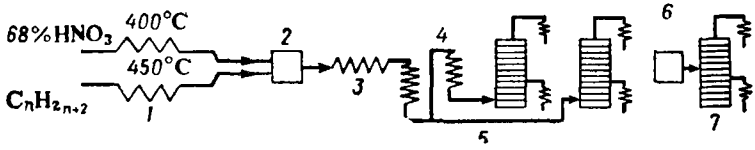


Рис. 83. Схема установки парофазного нитрования парафинов.
1 — нагреватель; *2* — смеситель, *3* — реактор; *4* — холодильники, *5* — аппаратура предварительной разгонки *6* — блок химической очистки, *7* — колонна для разгонки.

ция компонентов. Это позволяет снижать температуру и время контакта [92]. Обычно нитрование ведут при 7—10 кгс/см^2. Имеются установки, работающие и при атмосферном давлении.

Железо является отрицательным катализатором парофазного нитрования и резко снижает выход нитропарафинов. Введение в изготовленные из стали аппараты KNO_3 или $NaNO_3$ позволяет несколько ослабить этот эффект [118].

В США парофазное нитрование на старых установках ведут в реакторах, выполненных из хромоникелевой стали, на новых — из стекла [2], и в качестве катализатора используют озон. Дозировка и подача компонентов производятся автоматически Предварительный нагрев их осуществляется путем пропускания через теплообменники или трубчатые печи.

Смесь из реактора поступает в холодильник. Расстояние между реактором и холодильником должно быть минимальным, чтобы обеспечить быстрое охлаждение нитропарафинов и предотвратить их разложение. Охлаждение проводят ступенчато: в одном холодильнике конденсируются высококипящие фракции, а в другом — низкокипящие. Эти фракции поступают на предварительную

разгонку, а затем каждая фракция подвергается химической очистке и вновь разгоняется на ректификационной установке.

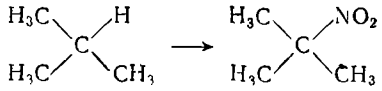
На рис. 83 показана принципиальная схема установки парофазного нитрования. На некоторых установках азотную кислоту не нагревают до высокой температуры (250—400 °С), а лишь испаряют. Это предотвращает ее распад до NO и O_2.

Нитрование окислами азота

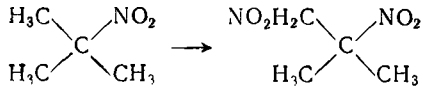
В 1936 г Урбанский и Слон [111] впервые провели газофазное нитрование алифатических углеводородов (от метана до нонана) двуокисью азота В стеклянной аппаратуре процесс шел при 200 °С, в стальной при 500—510 °С Закономерности процесса во многом совпадают с закономерностями газофазного нитрования азотной кислотой Удлинение времени пребывания продуктов в зоне реакции усиливает реакции окисления, ведущие к образованию альдегидов, кетонов и кислот С повышением температуры увеличивается образование низкомолекулярных нитропарафинов Скорость реакции нитрования двуокисью азота ниже, чем парами азотной кислоты

Нитрование парафиновых углеводородов окислами азота в паровой фазе проходит лишь в присутствии большого избытка двуокиси азота [109, 111] и сопровождается окислением Выход продуктов реакции возрастает с увеличением длины цепи При этом наряду с нитропроизводными исходных углеводородов образуются нитропроизводные продуктов их деструкции [1, 119]

Нитрование углеводородов с группой $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-H$ приводит вначале к образованию третичного нитросоединения например [109]:



Затем уже вступает следующая нитрогруппа



Добавление галогенов (хлора, брома) в реакционную систему [87], а также применение давления [88, 99, 120] способствуют повышению выхода

Косвенные методы получения нитропарафинов

Для получения индивидуальных нитропарафинов с определенным положением нитрогруппы в лабораторной практике используют следующие синтетические методы.

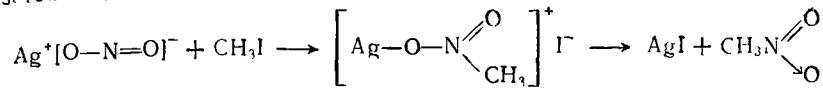
Метод Мейера [25, 34, 81]. Взаимодействие алкилиодидов с нитритом серебра:

$$RI + AgNO_2 \longrightarrow RNO_2 + AgI$$

Одновременно происходит образование алкилнитритов RONO.

Образование нитросоединений в результате действия соли азотистой кислоты объясняется тем, что наряду с реакцией замещения, приводящей к образованию эфиров азотистой кислоты, идет реакция присоединения галогеналкила,

и затем отщепления галогенида:



Кроме соли серебра аналогично ведет себя также нитрит ртути [121] Проведение этой реакции в среде с большой сольватирующей способностью, например диметилсульфоксиде или диметилформамиде, содержащем мочевину, позволяет использовать $NaNO_2$ вместо $AgNO_2$. При этом выход первичных и вторичных нитропарафинов достигает 60% [83, 122, 123].

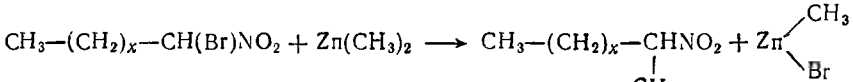
Нитрат калия с алкилиодидами дает исключительно эфиры азотистой кислоты. Преимущественно нитриты образуются также в случае третичных галогеналкилов.

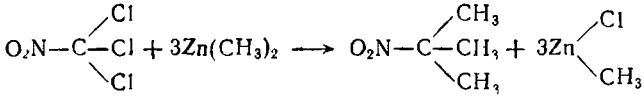
Метод Кольбе [124]. α-Галогенпроизводные жирных кислот с нитритом натрия дают α-нитрокислоты, при распаде которых образуется нитропарафин:

$$RCH(Cl)COOH + NaNO_2 \longrightarrow RCH(NO_2)COOH + NaCl$$

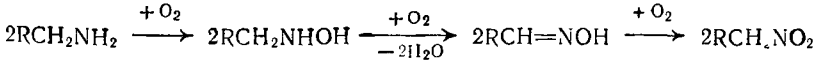
$$RCH(NO_2)COOH \longrightarrow CO_2 + RCH_2NO_2$$

Метод Бавада [125]. При действии цинкалкилов на хлор- или бромнитропарафины получаются вторичные или третичные нитропарафины:

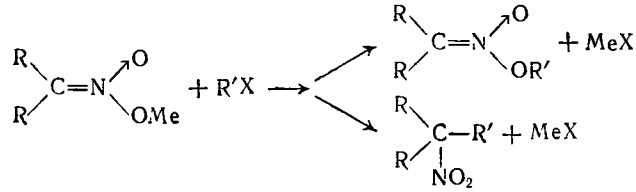




Окисление аминов. Согласно Бамбергеру [126] нитропарафины получаются при окислении алифатических аминов. Метод был значительно усовершенствован Эммонсом применением для окисления надкислот (CH_3CO_3H, $C_6H_5CO_3H$, $ClC_6H_4CO_3H$ и др.):



Взаимодействие металлической соли *аци*-формы нитропарафинов с галогеналкилом. По этому методу образуются сложные эфиры нитроновой кислоты и нитропарафины [127, 128].

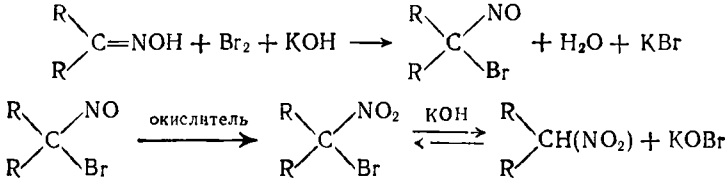


Взаимодействие алкилсульфатов с нитритом натрия [129, 130]:

$$(CH_3)_2SO_4 + 2NaNO_2 \longrightarrow 2CH_3NO_2 + Na_2SO_4$$

Эта реакция может иметь большое препаративное значение, так как позволяет получить нитропарафины взаимодействием легкодоступных диалкилсульфатов с дешевым нитритом натрия при достаточно высоком выходе нитросоединения (до 65%).

Действие на оксим гипобромита (или гипохлорита). Затем полученное галогеннитрозосоединение окисляется в галогеннитросоединение [131]:

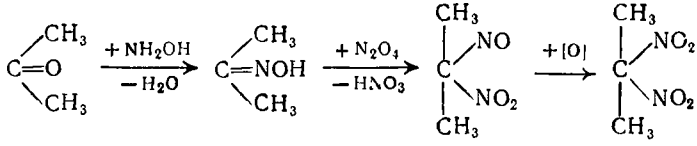


Чтобы исключить обратную реакцию, необходимо сразу же разрушить гипобромид гидразином или аммиаком. Метод может быть применен и для получения различных вторичных нитропарафинов [132]. Эммонс и Пагано показали возможность прямого окисления оксимов в нитросоединения трифторнадуксусной кислотой (CF_3CO_3H).

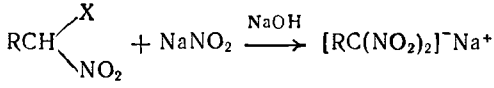
Окисление третичных аминов перманганатом калия. При этом получаются третичные нитросоединения с выходом до 80% [133].

Методы получения *гем*-динитропарафинов.

Взаимодействие кетонов и их оксимов с окислами азота и окислителем [134]:



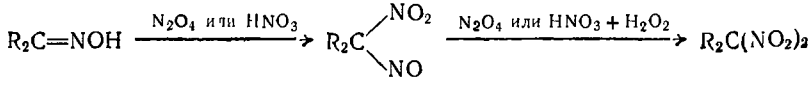
Взаимодействие нитрогалогенпроизводных с нитритами металлов в щелочной среде (реакция Тер-Меера):



Взаимодействие первичных или вторичных мононитросоединений с нитритами щелочных металлов в присутствии ионов серебра или ртути (реакция Шехтера — Каплана) [134]:

$$R_2C{=}NO_2^- + NO_2^- + 2Ag^+ \longrightarrow R_2C(NO_2)_2 + 2Ag$$

При окислении и нитровании оксимов четырехокисью азота или азотной кислотой [135]:



Денитрация тринитрометильных производных в щелочной или в кислой среде [135] Здесь функцию акцепторов нитрогруппы выполняет восстановитель (NH_2OH, NH_2 и др.):

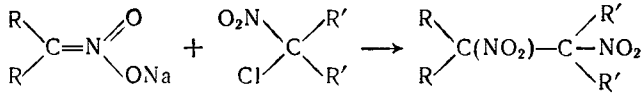
$$RC(NO_2)_3 \xrightarrow{KOH,\ NH_2OH,\ H_2O_2\ и\ др.} [RC(NO_2)_2]^-K^+$$

Щелочное нитрование первичных или вторичных нитропарафинов; в качестве реагента для щелочного нитрования используют нитраты некоторых спиртов или тетранитрометан [136]:

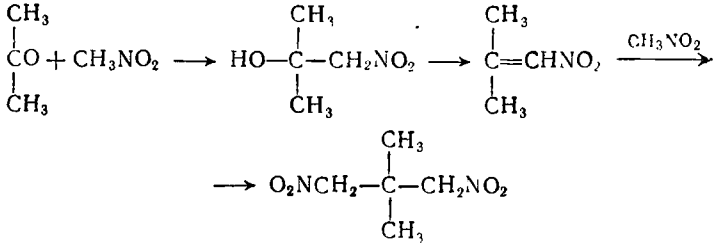
$$(RCHNO_2)^- + C(NO_2)_4 \xrightarrow{OH^-} [RC(NO_2)_2]^- + [C(NO_2)_3]^-$$

Методы получения *виц*-динитропарафинов.

Взаимодействие нитропарафинов с галогенами в щелочной среде; вначале идет быстрая реакция замены подвижного водорода нитросоединения на галоген, а затем взаимодействие полученного нитрогалогензамещенного с натриевой солью *аци*-формы нитропарафина:



Взаимодействие кетонов с нитрометаном [72]; реакция протекает легко, так как метильные группы в нитрометане сильно активированы нитрогруппой:



Взаимодействие олефинов с четырехокисью азота [131]:

$$2(CH_3)_2C{=}C(CH_3)_2 + 2N_2O_4 \begin{cases} \longrightarrow (CH_3)_2C(NO_2)C(NO_2)(CH_3)_2 \\ \longrightarrow (CH_3)_2C(ONO)C(NO_2)(CH_3)_2 \end{cases}$$

Содержание динитросоединения в смеси 30—50%, остальное — нитроалкилнитрит и продукты окисления. Нитриты склонны к самоускоряющемуся разложению, что обусловливает нестойкость полученной реакционной смеси.

Высоконитрованные углеводороды — тринитро- и тетранитрометаны, гексанитроэтан и другие — часто получают деструктивным нитрованием различных органических соединений. При этом из каждого моля одного исходного соединения образуется не более одного моля нитропроизводного.

ілен является наиболее выгодным сырьем для получения три- и тетра-
инов благодаря минимальному расходу азотной кислоты на окисление
» Выход увеличивается в присутствии ионов ртути:

$$CH{\equiv}CH \xrightarrow[-H_2,\ -CO_2]{+Hg^{2+},\ HNO_3,\ N_2O_4} [H_2C(NO_2)_2] \xrightarrow{+HNO_3} HC(NO_2)_3 \xrightarrow{+HNO_3,\ H_2SO_4} C(NO_2)_4$$

астоящее время применяют метод нитрования мононитро-
ния тетранитрометаном в щелочной среде (см. стр. 85).
анитропарафины, например $\alpha,\alpha,\omega,\omega$-тетранитропарафины,
от бромированием двунатриевой соли бутандинитрата с по-
цей обработкой галогенпроизводного нитритом калия в ще-
среде, а также действием на двунатриевую соль гександи-
смесью нитритов натрия и серебра по реакции Тер-Меера
].

ОСНОВНЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ

Нитрометан

Нитрометан CH_3NO_2 нашел в послевоенные годы при-
в ряде стран в качестве компонента ракетного топлива и
бавка к дизельному топливу. Предложен как растворитель
ратов целлюлозы и как взрывчатое вещество для производ-
ровзрывных работ при добыче нефти, а в композиции с же-
ватором (нитрат целлюлозы) и сенсибилизатором — для сна-
я детонирующего шнура [140]. Может быть использован как
ый продукт для получения трихлорнитрометана (хлорпик-
тетранитрометана и ряда взрывчатых веществ
рометан представляет собой бесцветную подвижную жид-
т кип. 101,2 °С, т. пл. —28,37 °С) [141, 142]. Показатель
ления нитрометана $n_D^{20} = 1{,}38188$, давление паров при 20 °С
и рт. ст., температура вспышки паров в открытом тигле

е представлены плотность и вязкость нитрометана при различной тем-

	10 °С	25 °С	40 °С
Плотность, г/см³	1,1420	1,1287	1,1080
Вязкость по вискозиметру Оствальда	0 748	0,625	0,533

оемкость нитрометана при 20 °С $C_p = 2{,}07$ кал/(моль·°С), теплота
ия при 100 °С 134,9 кал/г Азеотроп с метанолом содержит 12,5% нитро
и кипит при 64,55 °С Азеотроп с водой содержит 76% нитрометана и
ит 83,5 °С

рометан растворим в воде при 20 °С — 9,77%, сам раство-
ри 20 °С 2,2% воды (pH 0,01 *М* водного раствора при 20 °С
мешивается почти со всеми органическими жидкостями, яв-
хорошим растворителем для многих органических и неор-

ганических веществ, в том числе эфиров целлюлозы и некоторых смол.

Нитрометан — реакционноспособное вещество. Едкие щелочи вызывают своеобразную конденсацию двух молекул его, приводящую к образованию метазановой кислоты $HON{=}CHCH_2NO_2$ [29].

При дальнейшей обработке метазановой кислоты крепкой щелочью образуется нитроуксусная кислота [143].

Нитрометан в щелочной среде реагирует с гипохлоритом натрия, образуя хлорпикрин Cl_3CNO_2. Конденсация нитрометана с бензальдегидом приводит к образованию нитростирола

$$C_6H_5C\begin{matrix}=O\\ \diagdown H\end{matrix} + CH_3NO_2 \longrightarrow C_6H_5CH{=}CHNO_2$$

а с формальдегидом в присутствии 0,05—1% карбоната калия образуется трехатомный спирт [144]:

$$CH_3NO_2 \xrightleftharpoons{CH_2O} O_2NCH_2CH_2OH \xrightleftharpoons{CH_2O} O_2NCH(CH_2OH)_2 \xrightleftharpoons{CH_2O}$$

$$\rightleftharpoons O_2NC(CH_2OH)_3$$

Такой спирт при этерификации азотной кислотой, подобно глицерину, дает тринитрат $(O_2NOCH_2)_3CNO_2$ — мощное взрывчатое вещество.

Нитрометан является взрывчатым веществом, обладающим отрицательным кислородным балансом. Бризантность его по Гессу 25 мм (с дополнительной тетриловой шашкой 5—8 г). Фугасный эффект в бомбе Трауцля 470 мл. Чувствительность к удару: при падении 10 кгс груза с высоты 25 см дает 0—8% взрывов, скорость детонации 6600 м/сек [145]

Нитрометан — токсичное вещество [146].

Получают нитрометан в промышленном масштабе при газофазном нитровании алифатических углеводородов, а также рядом косвенных методов [147, 148]. Прямое нитрование метана в промышленном масштабе еще не осуществлено. Нитрование метана азотной кислотой в газовой фазе в лабораторных условиях дает выход нитрометана около 25% [92].

Лэндон [149] показал, что газофазное нитрование можно провести, если применять аппаратуру из стекла или из металла, покрытого золотом или платиной. Температура реакции 400 °С, время контакта 0,1 с Проведение процесса нитрования метана, разбавленного азотом [150], или при 475 °С и под давлением 7 кгс/см² [151] вызывает увеличение скорости нитрования.

Из описанных общих способов получения нитропарафинов практическое значение имеет получение нитрометана из диметилсульфата или натриевой соли метилсульфата [152] действием хлоруксусной кислоты на нитрит калия или натрия в водном растворе (см. стр. 391) [124]. Образующаяся при этом нитроуксусная кислота

разлагается при кипячении с водой:

$$ClCH_2COOH + NaNO_2 \longrightarrow O_2NCH_2COOH \longrightarrow CH_3NO_2 + CO_2$$

В лаборатории нитрометан получают также действием нитрита серебра на иодистый или бромистый метил.

Динитрометан

Динитрометан $CH_2(NO_2)_2$ представляет собой подвижную жидкость с резким характерным запахом, напоминающим запах муравьиной кислоты.

Впервые динитрометан был получен Виллерсом [153] и Лозеничем [154] из 1,1-дибромэтана:

$$\begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ CH_2Br \end{matrix} \xrightarrow{HNO_3} CBr_2(NO_2)_2 \xrightarrow{KOH,\ спирт} CKBr(NO_2)_2 \xrightarrow{H_2S} CH_2(NO_2)_2$$

Дуден [155] разработал последнюю стадию этого метода:

$$CBr_2(NO_2)_2 \xrightarrow{KOH + As_2O_3} CK_2(NO_2)_2 \xrightarrow{H_2SO_4} CH_2(NO_2)_2$$

Благодаря чрезвычайно высокой реакционной способности динитрометан может явиться основой для получения полинитросоединений.

Полученный динитрометан был устойчив лишь при низкой температуре, а при комнатной температуре он разлагался уже через несколько минут с выделением окислов азота [155 и др.]. Причиной этого, как показал Легин [156], являлись примеси. При использовании в синтезе вместо H_2SO_4 фтористоводородной кислоты динитрометан получается свободным от примесей и может храниться достаточно долго. С парами бензола он перегоняется без разложения.

Динитрометан почти нерастворим в холодной воде и довольно хорошо растворим в теплой воде [157], эфирные и бензольные его растворы устойчивы и долго сохраняются [155—157].

Исследования спектров поглощения [158, 159] и электропроводности водных растворов [160] показали, что динитрометан может существовать в двух таутомерных формах:

$$\underset{I}{CH_2(NO_2)_2} \rightleftarrows \underset{II}{O_2NCH{=}NOOH}$$

Превращение динитрометана протекает быстрее при добавлении воды. В водном растворе динитрометан является одноосновной кислотой, по силе близкой к муравьиной. Константа диссоциации *аци*-формы динитрометана составляет $1{,}43 \cdot 10^{-4}$ при 0 °С и $2{,}68 \cdot 10^{-4}$ при 25 °С. В растворе концентрированной серной кислоты динитрометан существует исключительно в форме истинного нитросоединения [159, 161].

Динитрометан выделяет свободный иод из смеси иодида и иодата калия [160], разлагает соли угольной, сернистой и азотистой кислот [155]. Он легко образует соли с неорганическими и органическими основаниями, например, при смешении гидроокисей или карбонатов аммония, бария, меди с эфирным раствором динитрометана Водный раствор его калиевой соли даст нейтральную реакцию. Совершенно чистая калиевая соль устойчива и может сохраняться на воздухе продолжительное время.

Соли динитрометана при нагревании выше 100 °С взрываются При восстановлении динитрометана в кислой среде выделяется аммиак, если же восстановление вести в воде амальгамой натрия, то образуется так называемая метилазоуроловая кислота — кристаллическое вещество, взрывающееся при 98 °С.

Действие свободных галогенов на калиевую соль динитрометана в присутствии щелочи приводит к образованию калийгалогендинитрометана [162]. Однако, если обработать калийдинитрометан избытком брома в нейтральном растворе, то образуется бромдинитрометан [163].

Динитрометан легко вступает в реакцию конденсации с формальдегидом и аминами, образуя диол и динитроамины соответственно:

$$CH_2(NO_2)_2 + 2CH_2O \rightleftarrows \begin{matrix} O_2N & & CH_2OH \\ & C & \\ O_2N & & CH_2OH \end{matrix}$$

Он способен присоединяться к активированным двойным связям.

Динитрометан в настоящее время получают подкислением, например, фтористым водородом водного или эфирного раствора его калиевой соли при охлаждении [156, 164]. Последняя в свою очередь получается из более доступных органических соединений, например дибромдинитрометана $Br_2C(NO_2)_2$.

Динитрометан можно получить также из симметричного дикалийтетранитроэтана.

$$KOON{=}C(NO_2){-}C(NO_2){=}NOOK \xrightarrow{H_2SO_4} 2CH_2(NO_2)_2$$

Тринитрометан

Тринитрометан (нитроформ) $CH(NO_2)_3$ впервые был получен в 1857 г Шишковым [165]. Благодаря чрезвычайно высокой реакционной способности он может быть широко использован для синтеза полинитросоединений.

Чистый безводный нитроформ представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, обладающее характерным резким запахом. Температура затвердевания его 26, 38 °С, но сильно понижается в присутствии примесей [141, 166]. Температура кипения 45—47 °С при 22 мм рт. ст., плотность $\rho_4^{25} = 1{,}615$.

Нитроформ легко поглощает влагу. Он хорошо растворим в воде и в обычных органических растворителях. Растворы нитроформа в воде, спирте, уксусной кислоте и влажном эфире окрашены в желтый цвет. Растворы в безводных бензоле, хлороформе, сероуглероде, лигроине, эфире, а также в концентрированной серной или соляной кислотах бесцветны [167]. Желтая окраска связана с ионизацией нитроформа:

$$HC(NO_2)_3 \rightleftarrows (NO_2)_2C{=}N\begin{matrix}O\\ \diagdown\\ O^-\end{matrix} + H^+$$

Быстрое нагревание вызывает взрыв нитроформа; при попытке перегнать его он разлагается при 100 °С [165]. С водяным паром или при пониженном давлении нитроформ перегоняется без разложения В обычных условиях относительно устойчив и на холоду может сохраняться без изменений. Концентрированные минеральные кислоты при высокой температуре могут вызывать разложение нитроформа [165, 167].

Нитроформ является сильной кислотой. Он легко образует соли с неорганическими и органическими основаниями.

Неорганические соли недостаточно устойчивы и распадаются, превращаясь в нитраты

При растворении этих солей в воде не наблюдается даже следов гидролиза; полученные желтые растворы имеют нейтральную реакцию Калиевую, аммониевую и натриевую соли нитроформа получают действием на тетранитрометан слабого раствора основания в присутствии восстановителя или легконитруемого соединения, последние подавляют побочный процесс образования карбонатов (см стр. 379)

Серебряная и ртутная соли нитроформа способны существовать в двух формах Их растворы в эфире, бензоле, хлороформе бесцветны, свежеперекристаллизованные соли из этих растворов также представляют собой бесцветные кристаллы Растворы солей в спиртах, ацетоне, в ледяной уксусной кислоте слабо окрашены в желтый цвет Водные растворы проводят электрический ток и обладают значительной кислотностью [168].

Водород нитроформа может быть замещен не только на металлы или органические остатки при взаимодействии с основаниями, но также на галоген, например хлор, с образованием хлорнитроформа

$$C(NO_2)_3H + Cl_2 \longrightarrow CCl(NO_2)_3 + HCl$$

или нитрогруппу с образованием тетранитрометана:

$$C(NO_2)_3H + HNO_3 \longrightarrow C(NO_2)_4 + H_2O$$

Особый интерес представляет конденсация нитроформа с формальдегидом, в результате которой образуется тринитроэтиловый спирт [169]:

$$CH(NO_2)_3 + CH_2O \longrightarrow (NO_2)_3CCH_2OH$$

Это мощное взрывчатое вещество (т. пл. 72 °С), являющееся исходным продуктом для получения мощного взрывчатого вещества — тринитроэтилового эфира тринитромасляной кислоты [170].

Нитроформ способен по двойной или тройной связи присоединяться к непасыщенным соединениям, например к непредельным *N*-метилоламидам [171] или к ацетилену:

$$CH{\equiv}CH + CH(NO_2)_3 \xrightarrow{Hg(NO_3)_2}$$

$$\longrightarrow CH_2{=}CHC(NO_2)_3 \xrightarrow{CH(NO_2)_3} \begin{cases} \longrightarrow (NO_2)_3CCH_2CH_2C(NO_2)_3 \\ \longrightarrow (NO_2)_3CCHC(NO_2)_3 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad CH_3 \end{cases}$$

Соли нитроформа, в частности серебряная, способны конденсироваться с галогенпроизводными.

Нитроформ является взрывчатым веществом, он детонирует от удара и от взрыва капсюля-детонатора [165].

Наиболее просто и удобно получают нитроформ из тетранитрометана через аммониевую [167] или калиевую соль

$$C(NO_2)_4 + KOC_2H_5 \longrightarrow KC(NO_2)_3 + C_2H_5ONO_2$$

с последующим выделением свободного нитроформа путем добавления его соли к избытку концентрированной серной кислоты:

$$KC(NO_2)_3 + H_2SO_4 \longrightarrow HC(NO_2)_3 + KHSO_4$$

В патенте США [172] предложено проводить реакцию с тетранитрометаном при 45—50 °С в присутствии нитритов легких металлов, играющих роль катализаторов.

Выделившийся при подкислении соли маслообразный продукт сепарируют или экстрагируют эфиром или хлороформом. Затем отгоняют растворитель под вакуумом, и нитроформ остается в виде летучей, неприятно пахнущей жидкости, которая после затвердевания в охладительной смеси и отжима на пористой глине образует почти бесцветные кристаллы, плавящиеся при 25 °С.

Получение нитроформа из ацетилена [173, 174]. Возможность превращения ацетилена в тринитро- и затем в тетранитрометан действием азотной кислоты была открыта в 1900 г., но выход продукта не превышал 20—25%.

В 1920 г. в качестве катализатора был применен нитрат ртути и выход увеличился до 40—45%. Позже было установлено положительное влияние окислов азота на выход и особенно на скорость процесса. Найдено также, что некоторые металлы (Fe, Ni, Co, Al) являются отрицательными катализаторами этого процесса. Основные реакции процесса можно представить следующим образом [175, 176]:

$$CH{\equiv}CH + 5HNO_3 \xrightarrow{Hg(NO_3)_2,\ NO_2} HC(NO_2)_3 + CO_2 + 3H_2O + 2NO_2$$

$$(NO_2)_3CH + HNO_3 \longrightarrow (NO_2)_4C + H_2O$$

Одновременно идут побочные реакции:

$$C_2H_2 + 8HNO_3 \longrightarrow (COOH)_2 + 4H_2O + 8NO_2$$

$$C_2H_2 + 10HNO_3 \longrightarrow 2CO_2 + 6H_2O + 10NO_2$$

Нитроформ может быть выделен из его раствора в азотной кислоте экстрагированием двуокисью азота при 0 °С [177] или двухступенчатой разгонкой [178]. Нитрование тринитрометана до тетранитрометана протекает в присутствии серной кислоты.

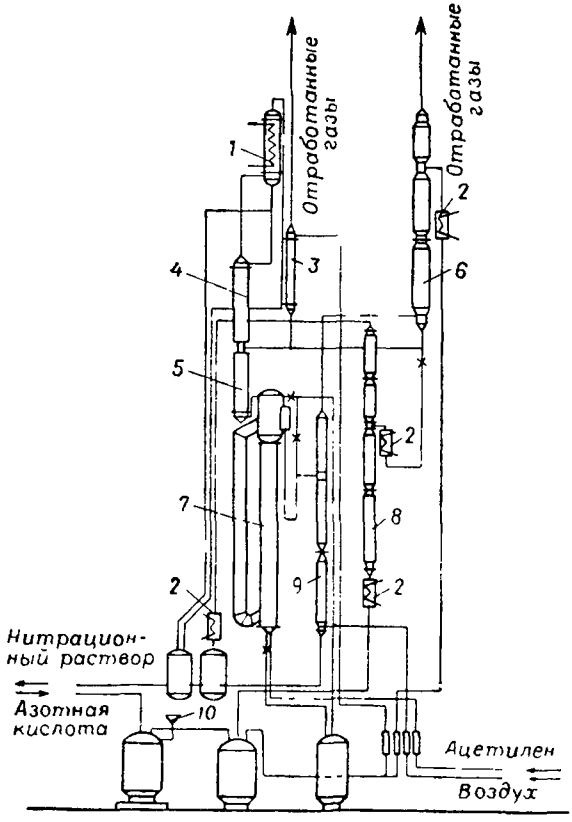


Рис. 84. Нитрационная система в производстве нитроформа.

1—3 — холодильник, *4* — дистилляционная колонна для N_2O_4, *5* — теплообменник; *6* — скруббер, *7* — нитратор; *8* — отбеливающая башня; *9* — колонна для отгонки окислов азота; *10* — воронка для катализатора

В настоящее время способ получения нитроформа нитрованием ацетилена осуществлен в промышленном масштабе в Швеции [178, 179] В 1964 г. мощность установки при односменной работе составляла 60 т/год [6] Нитрование проводится 70%-ной азотной кислотой при 45—48 °С в присутствии катализатора — солей ртути. Нитроформ выделяют двухступенчатой ректификацией под пониженным давлением.

Перед ректификацией из реакционной массы отдувают NO_2 Состав реакционной массы: 13% нитроформа, 77% HNO_3, 8% H_2O, следы тетраинитрометана и щавелевой кислоты

Первую ректификацию проводят при 125 мм рт ст в колонке, имеющей около 13 теоретических тарелок, получают 97%-ную HNO_3 и 26%-ный раствор нитроформа в 50—60%-ной HNO_3 На второй ступени добавляют воду и при 150 мм рт. ст отгоняют азеотропную смесь нитроформ — вода (~90% нитроформа)

Из кубовой жидкости ректификацией выделяют свободную от загрязнений и катализатора азотную кислоту Отходящие газы пропускают через абсорберы, орошаемые азотной кислотой, и холодильники для улавливания нитроформа, NO_2 и HNO_3 Состав выхлопных газов: 76% CO_2, 12% CO, 6% N_2, 6% HNO_3. Выход нитроформа составляет 70% от теоретического

На производство 1 кг готового продукта расходуется

Ацетилен, кг	0,23
Азотная кислота, кг	1,25
Пар (6—8 кгс/см^2), ккал	5500
Хладоагент (—15 + —17 °С), ккал	640
Электроэнергия, кВт	0,5
Потери азотной кислоты, кг	0,35

Расчетная себестоимость нитроформа, производимого на заводе мощностью 1000 т/год, составляла 33,1 цент/кг

На рис. 84 показана схема нитрационной системы. Основным аппаратом является нитратор, представляющий собой колонну с наружной трубой для циркуляции раствора. Внутри нитратора расположены вертикальные трубки. В межтрубное пространство подается вода для охлаждения. Ниже трубок есть распределитель для подачи ацетилена и азотной кислоты, вверху трубки соединены переливом, откуда часть нитромассы выводится на дистилляцию, а остаток направляется в наружную трубу для циркуляции внутри системы. В нитраторе поддерживается температура 45—48 °С. Установка обслуживается с пульта управления.

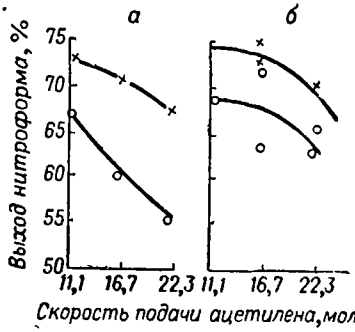


Рис. 85. Зависимость выхода нитроформа от скорости подачи ацетилена и количества нитроформа, циркулирующего в системе, при высоте нитрационной колонны 2,55 м (*а*) и 3,55 м (*б*):
×—12,5—14,5% нитроформа, ○—16—18% нитроформа

Из перелива реакционная смесь подается в отгоночную секцию, где в противотоке с воздухом освобождается от окислов азота. Воздух затем очищают от окислов азотной кислотой, охлажденной до —15 °С. Затем эту кислоту используют для нитрования. Газы, образующиеся при нитровании, состоят из CO_2, CO, N_2O_3, небольшого количества нитроформа и частично окисленного ацетилена. Эти газы вначале проходят горячий скруббер, где вымывается нитроформ, а затем идут в насадочную колонку (охлаждаемую рассолом) для конденсации N_2O_4 Выход нитроформа повышается с увеличением высоты нитрационной

колонны и скорости подачи ацетилена и с уменьшением количества нитроформа, циркулирующего в системе (рис. 85). Оптимальная температура нитрования 47,5 °С.

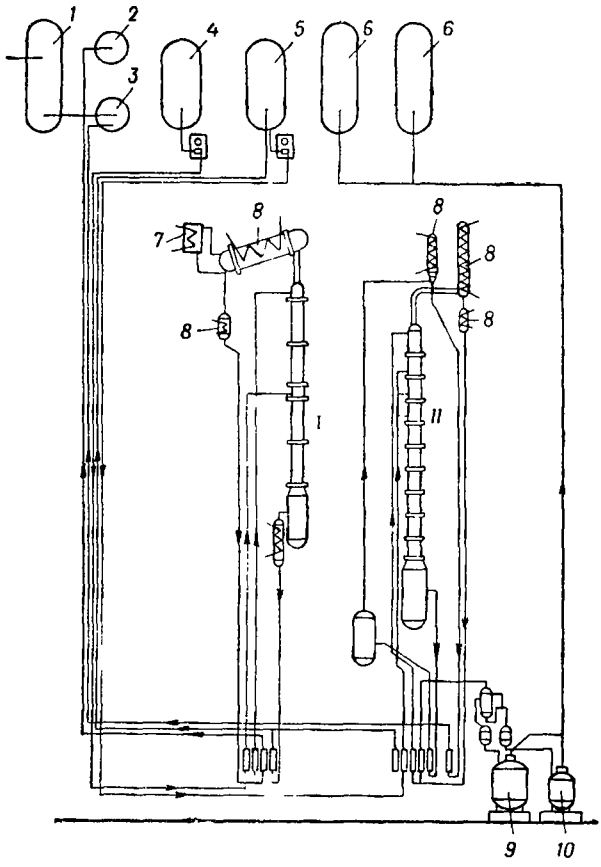


Рис 86. Система перегонки в производстве нитроформа:

1, 3 — сборник разбавленной азотной кислоты, *2* — сборник концентрированной азотной кислоты *4* — емкость для нитросмеси, *5* — сборник кубового остатка из колонны *1*, *6* — сборники раствора нитроформа, *7*, *8* — холодильники, *9* — сборник раствора нитроформа в воде; *10* — сборник раствора воды в нитроформе *I*, *II* — ректификационная колонна

Ниже показана зависимость выхода нитроформа от температуры (высота нитрационной колонны 3,53 м, количество нитроформа в системе 2—13%):

44,0 °С	47,5 °С	50,0 °С
73,5%	74,6%	69,0%

Главная трудность при создании метода получения нитроформа из ацетилена состояла в разработке способа выделения его из нитрационной массы вследствие очень близких свойств азотной кис-

лоты и тринитрометана Попытки экстрагировать нитроформ жидкой N_2O_4 не были достаточно успешными. Экстракция органическими растворителями представляла большую взрывоопасность. Исследование системы $CH(NO_2)_3 - HNO_3 - H_2O$ позволило найти составы, удобные для дистилляции. На рис. 86 показана схема системы выделения нитроформа.

Первая ректификационная колонна работает при 125, вторая — при 150 мм рт ст В первой колонне отгоняется концентрированная HNO_3, кубовый остаток из 55% HNO_3 и 25—26% нитроформа идет во вторую колонну, где отгоняется азеотроп из 90% нитроформа и 10% H_2O Кубовый остаток — 50—60%-ная HNO_3 идет на регенерацию.

Тетранитрометан

Тетранитрометан $C(NO_2)_4$ получен в 1857 г. Шишковым нитрованием тринитрометана [165].

Отсутствие дипольного момента у тетранитрометана указывает на симметричное строение его молекулы.

Тетранитрометан содержит значительное количество ($\sim 50\%$) активного кислорода:

$$C(NO_2)_4 \longrightarrow CO_2 + 2N_2 + 3O_2$$

Это свойство тетранитрометана использовалось в Германии для приготовления на его основе реактивных топлив [177].

Тетранитрометан — тяжелая бесцветная жидкость с резким запахом, напоминающим запах окислов азота. Его плотность $\rho_4^{20} = 1{,}63944$ [180, 181], температура затвердевания 14,2 °С [182], вязкость при 20 °С 0,0177 П, показатель преломления $n_D^{20} = 1{,}4384$, поверхностное натяжение при 20 °С 30,4 дин/см. Технический продукт замерзает при 13,5—13,8 °С *; температура кипения 125,7 °С [183]; при кипении он частично разлагается на CO_2 и окислы азота.

Тетранитрометан летуч и даже при 0 °С имеет ощутимый запах. Он легко перегоняется с водяным паром. Пары его действуют раздражающе на слизистые оболочки. Продолжительное вдыхание паров оказывает токсическое действие на организм. Пары тетранитрометана хорошо поглощаются активированным углем.

Теплота парообразования тетранитрометана 10,3 ккал/моль [180] или 9,7 ккал/моль [186].

Ниже показана зависимость давления паров тетранитрометана от температуры:

Температура, °С	0	13,8	20	30	40	60	80	100
Давление паров, мм рт. ст.	1,9	5,7	8,4	14,9	26,5	68,0	164,0	339,0

Тетранитрометан негигроскопичен, почти нерастворим в воде, глицерине и других многоатомных спиртах. Хорошо растворим во

* Для понижения температуры замерзания (до —30 °С) рекомендована добавка N_2O_4 (30%); такая смесь практически не взрывоопасна [184].

многих органических растворителях — толуоле, бензоле, ксилоле, бензине, дихлорэтане и др. При охлаждении этих растворов до температуры ниже температуры затвердевания тетранитрометана (ниже 13,5 °С) растворимость резко снижается и продукт выкристаллизовывается.

Твердые органические вещества, такие, как тротил, парафин, нафталин, при температуре выше их температуры плавления смешиваются с тетранитрометаном во всех соотношениях. При охлаждении этих смесей растворенные вещества выкристаллизовываются.

В серной кислоте тетранитрометан нерастворим. Азотная кислота и тетранитрометан взаимно растворимы. При 15 °С в тетранитрометане растворяется 22—24 объема 98—98,6%-ной HNO_3; по мере снижения концентрации HNO_3 растворимость ее падает. Тетранитрометан хорошо растворяет окислы азота, смесь равных объемов этих веществ имеет температуру затвердевания —36 °С [187].

Чистый тетранитрометан имеет нейтральную реакцию. При выдержке он вследствие частичного разложения приобретает кислую реакцию:

$$C(NO_2)_4 \overset{\text{HOH}}{\rightleftarrows} CH(NO_2)_3 + HNO_3$$

Количество образовавшихся кислых продуктов легко определяется титрованием щелочью; титруются оба продукта разложения HNO_3 и $CH(NO_2)_3$ [188].

Разложение тетранитрометана обычно проходит до установления равновесия при кислотности 0,1—0,2% по HNO_3. Если образовавшиеся кислые продукты разложения удалить промыванием водой, то произойдет разложение следующей порции тетранитрометана, и так до полного разложения всего продукта.

В кислой среде тетранитрометан стабилен, в таком состоянии его можно хранить годами. Поэтому технический продукт стабилизуют подкислением серной кислотой или окислами азота до кислотности 0,1—0,2%. В таком виде его можно хранить в аппаратуре, изготовленной из черных металлов *.

Разложение тетранитрометана в щелочной среде может быть выражено следующими уравнениями [121, 122]:

$$C(NO_2)_4 + 6KOH \longrightarrow K_2CO_3 + 4KNO_2 + 3H_2O$$

$$C(NO_2)_4 + KOH + C_2H_5OH \longrightarrow C(NO_2)_3K + C_2H_5ONO_2 + H_2O$$

С водными растворами щелочей происходит преимущественно нитритное разложение, а со спиртовыми — нитроформное. С сульфитом натрия $C(NO_2)_4$ дает натриевую соль тринитрометана:

$$Na_2SO_3 + H_2O \rightleftarrows NaOH + NaHSO_3$$

$$C(NO_2)_4 + 2NaOH \longrightarrow NaC(NO_2)_3 + NaNO_3 + H_2O$$

---

* В чистом виде тетранитрометан сильно корродирует латунь, цинк, каучук и полиизобутилен, слабо корродирует железо, медь и полихлорвинил.

Тетранитрометан способен давать с органическими веществами, содержащими ненасыщенные связи, темное окрашивание. Реакция очень чувствительна и используется для определения олефинов в парафиновой фракции [189]

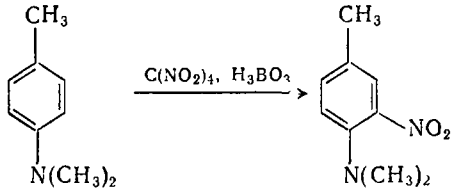
С третичными аминами тетранитрометан образует нитрозосоединение вторичного амина [190, 191]:

$$(RCH_2)_3N + C(NO_2)_4 \longrightarrow (RCH_2)_2NNO + RCHO + CH(NO_2)_3$$

$$\downarrow HCl$$

$$[(RCH_2)_2NH_2]^+Cl^- \xrightarrow{OH^-} (RCH_2)_2NH$$

Диалкиламины в присутствии борной кислоты тетранитрометан нитрует до мононитропроизводных [190]:



Заметное нитрующее действие он оказывает также на ароматические соединения в присутствии щелочи или пиридина, что указывает на возможность существования его в ионной форме [192].

В работе [193] изучена кинетика и состав продуктов нитрования фенола тетранитрометаном, на основании чего дан механизм реакции, предполагающий медленный перенос электрона от феноксидного иона к тетранитрометану.

Тетранитрометан, подобно полинитроароматическим соединениям, образует эвтектические смеси [194]:

Второй компонент	Тетранитрометан, %	Температура затвердевания, °С
Бензол	70	—16,1
Нитробензол	57,0	—19,1
о-Нитротолуол	41,5	—28,5
м-Нитротолуол	47,5	—24,0
п-Нитротолуол	81,5	1,5
м-Динитробензол	97,0	11,3
2,4,6-Тринитротолуол	97,0	12,3
α-Нитронафталин	90,0	9,3
Тетрил	Ограниченная растворимость	

С рядом соединений, например меркаптанами, диоксанами и алифатическими аминами, тетранитрометан окрашивается в желтый или черный цвет [195, 196]

Тетранитрометан — слабое взрывчатое вещество, малочувствителен к удару и другим видам начального импульса, он не детонирует даже от 10 г тетрильного детонатора.

Взрывчатые характеристики его, рассчитанные на основании теоретического уравнения разложения, следующие [197]:

Q_V сгорания	
ккал/кг	542,0
ккал/моль	106,4
Q_p сгорания	
ккал/кг	524,9
ккал/моль	102,9
Q_p образования	
ккал/кг	—45,4
ккал/моль	—8,9
$Q_{взрыва}$, ккал/кг	457
Температура взрыва (при V=const), °С	2100 [198]
Объем газообразных продуктов взрыва, л/кг	670
Скорость детонации, м/с	6300

Смеси тетранитрометана с органическими веществами, как правило, являются взрывчатыми. Некоторые из них по мощности в 1,5—2 раза превосходят тротил.

Однако подобные смеси высокочувствительны и вследствие этого крайне опасны в обращении.

Смесь из 86,5% тетранитрометана и 13,5% толуола (соответствующая нулевому кислородному балансу) имеет фугасность 465 мл и скорость детонации 8300—9300 м/с при плотности 1,45 [109]. Ниже даны взрывчатые характеристики некоторых смесей на основе тетранитрометана

Изменение скорости детонации и чувствительности к удару растворов нитробензол — тетранитрометан в зависимости от состава [199].

Нитробензол, %	Скорость детонации, м/с	Чувствительность к удару, кгс·м/см²
5,0	6870	4,80
20.0	7550	3,65
22,5	7700	5,15
25,0	7575	8,06
30,0	7500	8.06
40,0	7000	15,00
50,0	6700	Не взрывается
70.0	5800	»
80,0	Не детонирует	»

Взрывчатые свойства стехиометрических смесей тетранитрометана с бензолом и ароматическими нитросоединениями [194].

	Бензол	Нитробензол	*п*-Нитротолуол	*м*-Динитробензол	Тротил	Тетрил
Концентрация, %	13,75	23,15	21,30	34,05	39,85	51,00
Плотность, г/см³	1,47	1,53	1,52	1,53	1,58	1,63
Скорость детонации (в 20-миллиметровой грубке), м/с	7180	7430	8170	6670	6670	7100
Фугасность, мл	520	470	495	650	565	570
Чувствительность к удару, кгс·м/см²	—	—	—	12	7	3

Чистый тетранитрометан практически не опасен, однако при работе с ним нужно строго соблюдать меры предосторожности, полностью исключающие возможность загрязнения тетранитрометана какими-либо органическими веществами [182].

Получение тетранитрометана. В литературе описано более десяти способов получения тетранитрометана, но лишь некоторые из них могут быть рекомендованы для применения в промышленности.

Деструктивное нитрование уксусного ангидрида [200, 201] Уксусный ангидрид взаимодействует с концентрированной азотной кислотой при 25—30 °С по следующему уравнению:

$$4(CH_3CO)_2O + 4HNO_3 \longrightarrow C(NO_2)_4 + 7CH_3COOH + CO_2$$

Исходные вещества смешивают в стехиометрическом соотношении и выдерживают в течение 5—7 дней, температура реакционной массы должна быть 25—28 °С После 5—7-дневной выдержки тетранитрометан выделяется в виде тяжелого масла на дне сосуда, его декантируют и перегоняют с водяным паром Очищают тетранитрометан повторной перегонкой с водяным паром и сушат хлоридом кальция Выход продукта составляет 70—75% (от теоретического). Этим методом в США получали тетранитрометан в заводском масштабе *.

Расход сырья на 1 т готового продукта составляет азотной кислоты (моногидрат) — 1,8 т и уксусного ангидрида — 3 т Последний может быть регенерирован, абсолютный расход уксусного ангидрида в этом случае будет ~0,6 т

Недостатком уксусноангидридного метода является длительность процесса.

Деструктивное нитрование ароматических нитроуглеводородов. При нитровании динитробензола или других моно- и динитропроизводных ароматических углеводородов в жестких условиях (высокая температура, концентрированные кислотные смеси) взаимодействие протекает по двум направлениям:

$$C_6H_4(NO_2)_2 \xrightarrow{HNO_3} C_6H_3(NO_2)_3 + H_2O$$

$$C_6H_4(NO_2)_2 \xrightarrow{12HNO_3} 3C(NO_2)_4 + 3CO_2 + 8H_2O + 2NO$$

Вследствие низких выходов обоих продуктов метод неэкономичен. Кроме того, проведение процесса при высокой температуре очень опасно

Деструктивное нитрование ацетилена [182, 202, 203]. Взаимодействие ацетилена с концентрированной азотной кислотой протекает в несколько стадий и выражается следующим суммарным уравнением

$$5C_2H_2 + 38HNO_3 \longrightarrow 3C(NO_2)_4 + 24H_2O + 7CO_2 + 26NO_2$$

согласно которому 60% ацетилена превращается в тетранитрометан, а остальное окисляется. Метод был применен во время второй мировой войны для приготовления тетранитрометана в укрупненной

* Завод был полностью разрушен взрывом, причиной которого явилось повышение температуры в реакторе вследствие остановки мешалки при смешении азотной кислоты и уксусного ангидрида [109]

лабораторной установке [204]. Процесс проводили в две стадии На первой стадии происходило превращение ацетилена в тринитрометан, который без выделения во второй стадии нитровали до тетранитрометана с добавлением концентрированной серной кислоты в реакционную массу (полученную после первой стадии).

Тетранитрометан отделяют от отработанной кислоты сепарацией.

Нитрование кетена [202, 205]

Тетранитрометан получается при медленном пропускании кетена (полученного пиролизом ацетона) в охлажденную концентрированную азотную кислоту. По окончании реакции масса выливается на лед и осевший тетранитрометан отделяют Выход составляет 90% Реакция идет по уравнению

$$4CH_2{=}CO + 4HNO_3 \longrightarrow C(NO_2)_4 + CO_2 + 3CH_3COOH$$

1,2-Динитроэтан

1,2-Динитроэтан $NO_2CH_2CH_2NO_2$ впервые получен Семеновым в 1864 г. [206] Это кристаллическое вещество с температурой плавления 39 °С и кипения 135 °С; плотность 1,46 Обладает высокой реакционной способностью. Так, при взаимодействии его со щелочами образуется легко полимеризующийся нитроэтилен. Эта реакция идет даже при выдержке 1,2-динитроэтана в стеклянном сосуде под действием щелочности стекла. 1,2-Динитроэтан образует продукты присоединения с органическими кислотами.

1,2-Динитроэтан — мощное взрывчатое вещество, в 1,5 раза превосходящее пикриновую кислоту и вместе с тем менее чувствительное к удару, чем пикриновая кислота Однако высокая реакционная способность и низкая стабильность не позволяют применять его в качестве взрывчатого вещества

Получают 1,2-динитроэтан действием двуокиси азота на этилен при 0 °С [206—208] Лучшие результаты получаются при объемном соотношении этилена и окислов 4 1 [208]

В этой реакции также образуется нитроэтилнитрит NO_2CH_2ONO — очень нестабильный продукт, который легко разлагается·

$$CH_2{=}CH_2 + 2NO_2 \longrightarrow NO_2CH_2CH_2NO_2$$
$$CH_2{=}CH_2 + 2NO_2 \longrightarrow NO_2CH_2CH_2ONO$$

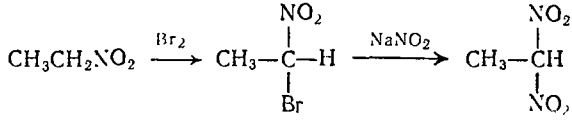
Кроме того, идет окисление этилена [209].

1,1-Динитроэтан

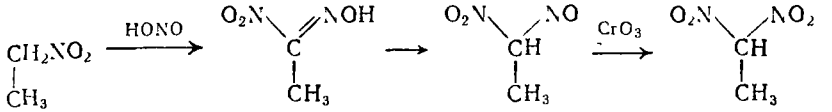
1,1-Динитроэтан $CH_3CH(NO_2)_2$ впервые получен Тер-Меером в 1876 г. Это кристаллическое вещество с температурой плавления 37,5 °С и кипения 185 °С.

1,1-Динитроэтан предложен как топливо для ракетных двигателей [210] Получают его следующими способами:

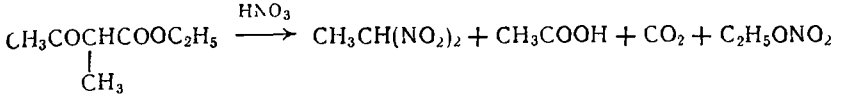
действием нитрита натрия на 1-бром-1-нитроэтан [210]



окислением нитриловой кислоты, полученной из нитроэтана [211]



нитрованием ацетонацетата [212, 213]; метод может быть использован и для приготовления других *гем*-динитропарафинов



действием $AgNO_3$ и $NaNO_2$ на натриевую соль нитроэтана [214].

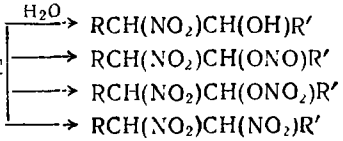
Нитроспирты

Нитроспирты используются в промышленном синтезе целого ряда продуктов. Их восстановление приводит к аминоспиртам, на основе которых получают высокоэффективные моющие средства и лекарственные препараты. Эфиры и ацетали моно- и динитроспиртов являются хорошими пластификаторами и модификаторами для полимеров, и особенно для полимеров, содержащих в цепи нитрогруппы. Высокомолекулярные полиэфиры многоатомных нитроспиртов представляют интерес как компоненты твердых ракетных топлив [8].

Эфиры полинитроспиртов и полинитрокислот, а также нитраты таких спиртов являются взрывчатыми веществами, обладающими разнообразными свойствами. Например, тринитрат трис(гидроксиметил)нитрометана хорошо пластифицирует нитроклетчатку и превосходит нитроглицерин по взрывчатым характеристикам; тринитроэтиловый эфир тринитромасляной кислоты имеет низкую температуру плавления (94 °С) и выгодно отличается от тротила в энергетическом отношении и т. д.

Способы получения нитроспиртов можно разделить на три группы: введение NO_2-группы в молекулу спирта, нитрование непредельных соединений и введение ОН-группы в молекулу нитросоединения. Первый принципиально не отличается от способов получения алифатических нитроуглеводородов.

Нитрованием непредельных соединений четырехокисью азота получают смесь 1,2-динитропарафинов и производные β-нитроспиртов [131]:



Реакция протекает по радикальному механизму.

Нитрование непредельных соединений концентрированной азотной кислотой или серно-азотными кислотными смесями приводит к получению сложных эфиров нитроспирта и азотной кислоты

$$RCH{=}CHR' \xrightarrow{NO_2^+} RCH(NO_2)\overset{+}{C}HR' \xrightarrow{NO_3^-} RCH(NO_2)CHR'ONO_2$$

По реакции Михаэля получаются простые эфиры нитроспиртов:

$$R'CH{=}CHOR'' \xrightarrow{R_2CHNO_2} \begin{matrix} R'CH_2 \diagdown \\ \qquad\quad CHOR'' \\ R_2NO_2C \diagup \end{matrix}$$

Последние могут быть получены также прямым взаимодействием окиси этилена с нитроспиртами [215]. γ-Нитроспирты могут быть получены селективным восстановлением (восстановителями типа $NaBH_4$ [216]) нитрокарбонильных соединений: нитрокарбоновых кислот, эфиров, хлорангидридов и т. д.

$$(NO_2)_3CCH_2CH_2C\begin{matrix} \diagup\!\!\!\!\diagup O \\ \diagdown X \end{matrix} \xrightarrow{NaBH_4} (NO_2)_3CCH_2CH_2OH$$

где X — OR, R, Cl.

Промышленным методом получения нитроспиртов, имеющих функциональные группы у соседних атомов углерода (β-нитроспирты), является конденсация нитропарафинов с карбонильными соединениями в присутствии щелочей (реакция Анри) [217] Реакция Анри представляет собой частный случай альдольной конденсации:

$$RCH_2NO_2 \rightleftarrows RCHNO_2^- + H^+$$

$$R'CH_2\underset{\underset{O}{\|}}{CH} \xrightleftharpoons{RCHNO_2^-} R'CH_2\underset{\underset{O^-}{|}}{C}CHRNO_2^- \xrightleftharpoons{H^+} R'CH_2CH(OH)CHRNO_2$$

Как правило, чем больше кислотность нитропарафина, тем легче протекает реакция с карбонильным соединением. Так как первичные нитропарафины являются более кислотными, чем вторичные, то они реагируют легче.

Если образовавшийся нитроспирт имеет два атома водорода у углерода, связанного с нитрогруппой, конденсация продолжается, причем в реакцию вступает еще 1 моль исходного карбонильного соединения. Дальнейшая конденсация из-за пространственных затруднений протекает лишь с участием формальдегида [215, 218].

В простейшем случае получают равновесную смесь, всегда содержащую всевозможные продукты конденсации и исходные соединения:

$$CH_3NO_2 \xrightleftharpoons{CH_2O} O_2NCH_2CH_2OH \xrightleftharpoons{CH_2O} O_2NCH(CH_2OH)_2 \xrightleftharpoons{CH_2O}$$
$$\rightleftarrows O_2NC(CH_2OH)_3$$

Для получения хороших выходов нитроспиртов при конденсации нитропарафинов с альдегидами необходимо соблюдать следующие условия

применять минимальное количество катализатора, так как избыток щелочи вызывает альдольную конденсацию и осмоление альдегида, а также обратное разложение нитроспиртов,

вести конденсацию в гомогенной системе,

поддерживать низкую температуру, чтобы избежать образования олефинов в результате отщепления воды от нитроспиртов,

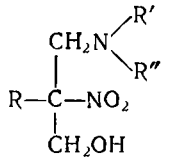
поддерживать избыток нитросоединения,

до обработки полученных нитроспиртов нейтрализовать щелочь

Очистку нитроспиртов проводят путем перекристаллизации или перегонкой под вакуумом

В работе [219] предложен способ синтеза некоторых нитроспиртов, заключающийся в конденсации ароматических альдегидов с нитрометаном в среде жидкого аммиака

Конденсация нитропарафинов с формальдегидом в присутствии первичных или вторичных аминов приводит к образованию нитроаминоспиртов.



Когда R — водород (т. е в случае первичных аминов), продукт может реагировать дальше с формальдегидом, образуя тетрагидро-1,3-оксазиновое кольцо, или с амином и формальдегидом, давая гексагидропиримидиновое кольцо [120], или с нитропропаном, образуя 3,7 динитро-3,7-диэтил-1,5-диазобицикло [3.3.3]декан [220, 221] По существу основной в этом случае является реакция Манниха

Некоторые эфиры полинитроспиртов способны полимеризоваться, например эфиры тринитроэтанола и ненасыщенных кислот [217, 222]

Химические свойства нитроспиртов в сильной степени зависят от их строения. Если функциональные группы достаточно удалены друг от друга, свойства таких соединений не отличаются от свойств нитропарафинов и спиртов. Близкое друг к другу положение функциональных групп, как это имеет место в β-нитроспиртах, приводит к взаимному их влиянию и придает им некоторые особенности Так, при получении β-нитроспиртов по реакции Анри, имеющей обратимый характер, они легко разлагаются с образованием равновесной смеси нитроспирта, нитропарафина и карбонильного соединения.

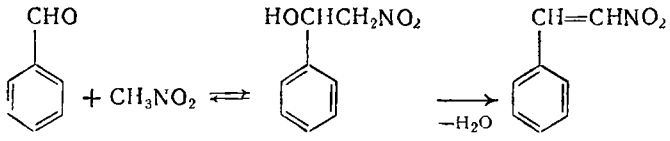
ИК- и ЯМР спектры указывают на образование слабой водородной связи между нитрогруппой в нитропарафинах и гидроксильной группой спирта [223] β-Нитроспирты и их эфиры легко дегидратируются (деацилируются), образуя нитроолефины [224—226]

$$RCHNO_2CH_2OX \xrightarrow[-H_2O]{t^\circ,\ +\ P_2O_5,\ ZnSO_4;} RC(NO_2)=CH_2$$

где X — H, $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R$, $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-Ar$, $-NO_2$ и т д.

В полученных таким образом нитроолефинах двойная связь находится всегда при атоме углерода, связанном с нитрогруппой.

Дегидратация иногда протекает при проведении конденсации Анри, которая таким образом превращается в кротоновую



Нитроспирты с трудом замещают ОН-группу на галоген при действии галогенангидридов минеральных кислот

В работе [227] описана этерификация нитроспиртов, идущая с образованием простых эфиров хотя существует мнение, что такая реакция невозможна

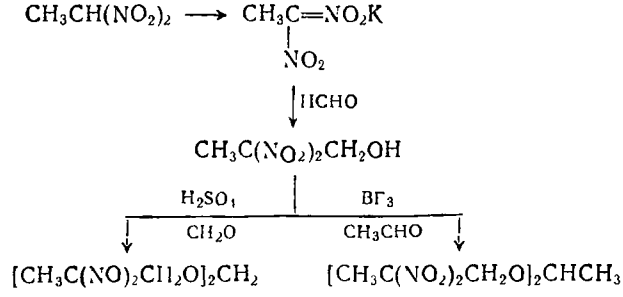
Получение сложных эфиров не вызывает трудностей. Например, как показано в работе [228]:

$$CH_2{=}CHCOOH + CH_3CH_2C(NO_2)_2CH_2OH \rightleftharpoons CH_2{=}CHCOOCH_2C(NO_2)_2CH_2CH_3$$

Большой практический интерес представляют сложные эфиры нитроспиртов, которые легко образуются при их взаимодействии с ангидридами и галогенангидридами кислот. Этерификация полинитроспиртов нитрокарбоновыми кислотами протекает только в среде концентрированной H_2SO_4 или олеума. Нитроспирты легко образуют кетали и ацетали, например:

$$RCHO + HOCH_2C(NO_2)_2R' \xrightarrow{H_2SO_4} RCH\begin{matrix}OCH_2C(NO_2)_2R'\\ OCH_2C(NO_2)_2R'\end{matrix}$$

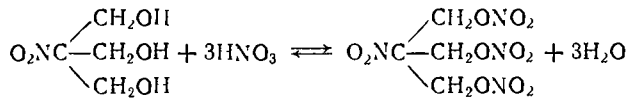
Эта реакция использовалась при синтезе компонентов топлива для американских ракет «Поларис» [8], включающих бис(2,2-динитропропил)формаль и бис(2,2-динитропропил)ацеталь в качестве пластификатора [229]·



Нитроспирты, полученные из низкомолекулярных нитропарафинов, могут быть использованы в качестве растворителей в промышленности синтетического волокна, а также как сырье для производства эмульгаторов и флотационных агентов.

Из сложных эфиров низкомолекулярных нитроспиртов с неорганическими кислотами технический интерес (как взрывчатые вещества) представляют, в частности, эфиры азотной кислоты. Их

получают действием серно-азотной кислотной смеси на нитроспирты [230, 231]:



Нитрокислоты и их эфиры

Нитрокарбоновые кислоты (нитрокислоты) синтезируют и используют как промежуточные продукты при получении их эфиров, аминокислот и т. д. Эфиры полинитрокислот и полинитроспиртов находят применение в качестве взрывчатых веществ, отличающихся, как правило, низкой температурой плавления. Полинитроэфиры, получаемые на основе дикарбоновых полинитрокислот и полинитроспиртов, привлекают внимание как возможные компоненты твердых ракетных топлив.

Нитрокислоты могут быть получены либо введением NO_2-группы в молекулу карбоновой кислоты, либо введением карбоксильной группы в молекулу нитросоединения [232]. Первая группа способов принципиально не отличается от способов получения алифатических нитроуглеводородов.

Нитрокислоты и их производные легко образуются в результате присоединения нитропарафинов к активированной кратной связи ненасыщенных кислот и их эфиров, нитрилов и т. д. (реакция Михаэля):

$$R_2CHNO_2 + CH_2{=}CHCOOR' \longrightarrow R_2C(NO_2)CH_2CH_2COOR'$$

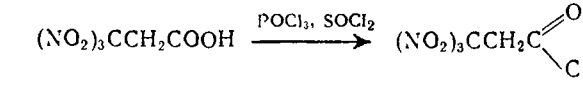
Например, присоединением нитроформа по активированной двойной связи акриловой кислоты получают тринитромасляную кислоту:

$$CH_2{=}CHCOOH + HC(NO_2)_3 \longrightarrow (NO_2)_3CCH_2CH_2COOH$$

Полинитрокислоты, содержащие тринитрометильные и неконцевые динитрометильные группы, могут быть получены при гидролизе концентрированными кислотами нитропарафинов, содержащих необходимые группы:

$$(NO_2)_3CRCH_2NO_2 \xrightarrow{H_2SO_4,\ H_2O} (NO_2)_3CRCOOH$$

Нитро- и особенно полинитрокислоты являются сильными кислотами, приближающимися по силе к минеральным. Они способны образовывать галогендангидриды и эфиры со спиртами и полинитроспиртами [233]:



В связи с высокой кислотностью реагирующих соединений этерификация и переэтерификация сложных эфиров нитрокарбоновых кислот протекает только в среде концентрированной H_2SO_4 или олеума. Сложные эфиры могут быть получены также исходя из галогенангидридов кислот.

Нитрокислоты вступают в реакцию Шмидта, образуя нитроамины:

$$(NO_2)_3CCH_2CH_2COOH \xrightarrow{NaN_3,\ H_2SO_4,\ SO_3} (NO_2)_3CCH_2CH_2NH_2$$

Серебряные соли нитрокислот легко вступают в реакцию галогенирования (реакция Бородина), образуя соответствующие полинитрогалогеналканы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Азингер Ф., Парафиновые углеводороды, Химия и технология, Гостоптехиздат, 1959, стр 265
2. Maur Y, Chem. et ind, **77**, 1043 (1957).
3. Slebodzinski T, Bimer J, Salbum D, Przem Chem, **41**, 18 (1962)
4. Degering E F, J Am Chem Soc, **61**, 3194 (1939); **64**, 1063, 1735 (1942), **65**, 628 (1943), **69**, 2271 (1947), 70, 2006, 3571 (1948), **71**, 1767, 3249 (1949), 74, 6284 (1952)
5. Tetrahedron, **19**, Suppl. 1, 1 (1963); Шмидт Я Л, Кельцева О Б, Симонова Н И, Хим. пром, **1962**, 15
6. Namba K., J. Ind Expl. Soc Japan, **25**, 206 (1967).
7. Пат США 3132060, 1961—1964, Noble P, AJAA J, **1**, 395 (1963); Пат США 3291833, 1966, 3373209, 3389026, 1968; Mesiles a Rockets, **12**, № 8, 35 (1963).
8. Noble P., Borgardt F. G., Reed W. L., Chem. Revs, **64**, **19** (1964); Сарнер С, Химия ракетных топлив, Изд «Мир», 1969
9. Belew J. S, Hepler L G, J. Am. Chem. Soc, 78, 4005 (1956); Maron S, La Mer V, J. Am Chem Soc, 60, 2588 (1938); **61**, 2018 (1939)
10. Новиков С С и др, ДАН СССР, **132**, 846 (1960), Беликов В М и др, Изв АН СССР, Отд. хим наук, **1960**, 1675; **1962**, 605.
11. Miller J, Porner A J, J Am Chem. Soc, 83, 117 (1961); Clare B W, Cook D, Ko E. C F, Mac Y. C, Porner A. J, J. Am. Chem. Soc, 88, 1911 (1966); Pure J E, Sherrington P J., Trans. Faraday Soc, 57, 1795 (1961).
12. Новиков С С. и др, ДАН СССР, **146**, 104 (1962); Словецкий В И и др., Ж орг хим, **2**, 937 (1966); Попов Е М, Ж. структ хим, 8, 1033 (1967), Словецкий В И, Успехи химии, 40, 740 (1971).
13. Федоров Н Г, Аксененко В М, Соловецкий В И, ЖФХ, 43, № 6, 1508 (1969)
14. Fischer E, герм пат 201907, 1907
15. Hode E. B, Ind Eng. Chem Ind. Ed, **32**, 748 (1940).
16. Holcomb D E, Dorsey C L, Jr, Ind Eng. Chem., **41**, 2788 (1949).
17. Лебедев Ю Л, Мирошниченко Е Л, Кнобель Ю К, Термохимия нитросоединений, Изд «Наука», 1970
18. Bogin C, Wampner H. L, Ind. Eng. Chem, 34, 1091 (1942).
19. Коншев В Л, Оленева Г. И, Шляпочников В А, Новиков С С, Теор и эксперим химия, **5**, № 2, 284 (1969)
20. Целинский И В, Косылина А С, Дронов В Н, Шохор И. Н, Реакц способн орг соед., 7, 50, 612 (1970)
21. Беликов В М, Майрановский С Г, Корчмная И Б, Новиков С. С, Изв АН СССР, Отд хим наук, **1962**, 605; Беликов В М, Белоконь Ю. Н, Фалеев Н. Г, Изв. АН СССР, Сер. хим, **1970**, 73, **1971**, 335.
22. Hantzsch O W, Ber, **29**, 2251 (1896).
23. Kornblum N, Lichtin N, Patton J, Iffland D., J Am Chem Soc, **69**, 307 (1947); Kornblum N, Patton A., Nordmann J, J Am Chem Soc, 70, 746 (1948); 87, 1742 (1965).

24 Theilacker W., Wendtland G., Ann der Chem., **570**, 33 (1950).
25 Meyer V., Ambuhl G., Ber **8**, 751, 1073 (1875).
26 Truba F., Haul R., Angew. Chem., **61**, 74 (1949).
27 Bamberger E., Ber., **27**, 155 (1894).
28 Meyer V., Ber., **9**, 384 (1876).
29 Friese P., Ber., **9**, 394 (1876); Lecco M. T., Ber., **9**, 705 (1876); Meister W., Ber., **40**, 3455 (1907).
30 Lippincott S. E., J. Am. Chem. Soc., **62**, 2604 (1940).
31 Hef J. U., Ann. der Chem., **280**, 263 (1894).
32 Наметкин С. С., Забродина А. С., ДАН СССР, **75**, 701 (1950).
33 Johnson K., Degering E. F., J. Org. Chem., **8**, 7 (1943); Noland W. E., Chem. Revs, **55**, 137 (1955); Hawthorne M. F., J. Am. Chem. Soc., **79**, 2510 (1957).
34 Meyer V., Ber., **6**, 1168 (1873); Kamler M. J., Kaplan L. A., Dacons J. C., J. Org. Chem., **26**, 4371 (1961).
35 Bamberger B. E., Ber., **27**, 1347 (1894), **35**, 45 (1902); Pearson R., Evans W., Trans. Electrochem. Soc., **84**, 5 (1943).
36 Lippincott S. B., Hass H. B., Ind. Eng. Chem., **31**, 118 (1939).
37 Nenitzescu C. D., Isacescu D. A., Bull. Soc. chim. Roumaniea, **14**, 53 (1932).
38 Gillespie R. J., J. Chem. Soc. (London), **1950**, 2542.
39 Brand J. C., Horning B. C., Thornley M. B., J. Chem. Soc. (London), **1952**, 1374.
40 Cundall R. B., Locke A. W., J. Chem. Soc. (London), Ser. B, **1968**, 98.
41. Kamlet M. J., Kaplan L. A., Dacons J. C., J. Org. Chem., **26**, 4371 (1961).
42. Scott E., Treon J., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **12**, 189 (1940); Truba, Haul, Angew. Chem., **61**, 74 (1949).
43 Пат. США 2365981, 1944.
44. Seigle L. W., Hass H. B., J. org. chem., **5**, 100 (1940).
45. Tschernjan J., Ber., 8, 609 (1875); пат. США 1996388, 1935, 2181411, 1939; Хисамутдинов Г. Х., Словецкий В. И., Файзинберг А. А., Львова М. Ш., Изв. АН СССР, Сер. хим., № 3, 1073 (1971).
46 Наметкин С. С., Ж., **43**, 1420 (1913).
47. Grundmann Ch., Ber., **77**, 82 (1944).
48 Коновалов М., Ж., **30**, 960 (1898).
49 Henry L., Ber., **33**, 3169 (1900).
50. Bewad J., J. pract. Chem., (2)**48**, 345 (1893); (2)**63**, 193 (1901); Alder V., Rickert H. F., Windemuth E., Ber., **71**, 2451 (1938).
51. Meyer V., Stüber O., Ber., **5**, 203 (1872); Krause II, Chem. Ztg, **40**, 810 (1916).
52 Hass H. B., Riley E. F., Chem. Rev., **32**, 373 (1943).
53 Ponziv G., J. prakt. Chem., (2)**65**, 197 (1902); Bamberger S. B., Weiler, J. prakt. Chem., (2)**58**, 333 (1898); Braun J., Sobecki W., Ber., **44**, 2526 (1911); Johnson K. J., Degering Ed. F., J. Am. Chem. Soc., **61**, 3194 (1939).
54 Meyer V., Demith R., Ann. der Chem., **256**, 28 (1890); Piloty O., Rutt O., Ber., 30, 1656 (1897).
55. De Montmollin M., Achermann F., Helv. Chim. Acta **12**, 873 (1920); Schöfer A., Ber., **34**, 1910 (1901); Schales O., Ber., **68**, 1579 (1935).
56. Sabatier P., Senderens J., Ann. chim. phys., (8) **4**, 414 (1905).
57. Johnson K., Degering Ed., J. Am. Chem. Soc., **61**, 3194 (1939).
58 Пат. США 2139123, 2139124, 1938, 2164271, 2174242, 2157386, 2157391, 1939; Vanderbilt B. M., Hass H. B., Ind. Eng. Chem., **32**, 34 (1940); Iffland D. C., J. Am. Chem. Soc., **74**, 6284 (1952).
59 Senkus M., Ind. Eng. Chem., **40**, 506 (1948).
60 Сеппей А., Справочник по органическим реакциям, пер. с англ., Госхимиздат, 1962, стр. 189.
61 Glover D. J., Kamlet M. J., J. Org. Chem., **26**, № 11, 4734 (1961).

62. Bruson H. A., Riener T. W., J. Am. Chem. Soc., **65**, 23 (1943).
63. Kloetzel M. C., J. Am. Chem. Soc., **70**, 3571 (1948).
64. Kohler E. P., J. Am. Chem. Soc., **38**, 889 (1916), **41**, 764 (1919), **44**, 624 (1922), **45**, 2144 (1923), **48**, 2425 (1926), Drake N. L., J. Am. Chem. Soc., **52**, 4965 (1930).
65. Buckley G. D., Charlich J. L., Rose J. D., J. Chem. Soc. (London), **1947**, 1514.
66. Lambert A., Pigott H., J. Chem. Soc. (London), **1947**, 1489.
67. Kaplan L. A., Kamlet M. C., J. Org. Chem., **27** № 3, 780 (1962).
68. Shechter H., Cates H., J. Org. Chem., **26**, 51 (1961).
69. Namba J. и др., J. Ind. Expl. Soc. Japan, **19**, № 3, 202 (1958).
70. Пат. США 2151517, 1939.
71. Bourland, Hass H. B., J. Org. Chem., **12**, 704 (1947).
72. Fraser H. B., Kon G. A. R., J. Chem. Soc. (London), **1934**, 137, 604.
73. Hass H. B., Ind. Eng. Chem., **35**, 115i (1943).
74. Lambert A., Lowe A., J. Chem. Soc. (London), **1947**, 1517.
75. Vanderbilt B. W., Hass H. B., Ind. Eng. Chem., **32**, 34 (1940), Chattaway F. D., Witheringt P., J. Chem. Soc. (London), **1935**, 1178; den Otter H. P., Rec. trav. chim., Pays-Bas, **57**, 13 (1938).
76. Cummings Th. E., Shelton J. R., J. Org. Chem., **25**, № 3, 419 (1960).
77. Беликов В. М., Белоконь Ю. Н., Долгая М. М., Мартинкова Н. С., Изв. АН СССР, Сер. хим., № 2, 471 (1967).
78. Беликов В. М., Белоконь Ю. Н., Долгая М. М., Мартинкова Н. С., Изв. АН СССР, Сер. хим., № 8, 1721 (1967).
79. Долгая М. М., Белоконь Ю. Н., Мартинкова Н. С., Беликов В. М., Изв. АН СССР, Сер. хим., № 10, 2234 (1967).
80. Feuer H., Swarts W., J. Org. Chem., **27**, № **4**, 1455 (1962).
81. Meyer V., Ber., **5**, 203 (1872); **8**, 29 (1875); Ann. der Chem., **180**, 163 (1876).
82. Бельштейн Ф. К., Курбатов А., Ber., **13**, 1818, 2029 (1880).
83. Коновалов М., Ж., **25**, 472 (1893); **26**, 68, 88 (1894), **31**, 25 (1899), 37, 1119 (1906); **38**, 109, 124 (1906); J. Chem. Soc. (London), **66**, 265 (1894).
84. Марковников В. В., Ж., **31**, 523, 530 (1899).
85. Титов А. И., ЖОХ, **6**, 1855 (1936); **7**, 1695 (1937); **10**, 1878 (1940), 18, 465, 1313 (1948); **19**, 258 (1949); Успехи химии, **21**, 881 (1952); **27**, 845 (1958).
86. Hass H. B., Alexander L. G., Ind. Eng. Chem., **41**, 2266 (1949).
87. Hass H. B., Bachman G. B., Addison L. M., J. Chem. Soc. (London), **1952**, 935; J. Org. Chem., **17**, 914 (1952).
88. Hass H. B., Dorsky J., Hodge E. B., Ind. Eng. Chem., **33**, 1138 (1941).
89. Hass H. B., Hodge E. B., Vanderbilt B. M., Ind. Eng. Chem., **28**, 339 (1936).
90. Hass H. B., Hibshmann H. J., Pierson E. H., Ind. Eng. Chem., **32**, 427 (1940).
91. Hass H. B., Patterson J. A., Ind. Eng. Chem., **30**, 67 (1938), Sergle L. W., Hass H. B., Ind. Eng. Chem., **31**, 648 (1939).
92. Boyd T., Hass H., Ind. Eng. Chem., **34**, 300 (1942).
93. Hass H., Schechter H., Ind. Eng. Chem., **39**, 817 (1947); J. Am. Chem. Soc., **75**, 1382 (1953).
94. Cleary R. F., Degering Ed. F., Ind. Eng. Chem., **30**, 64 (1938); Stevens F. G., J. Am. Chem. Soc., **62**, 2885 (1940).
95. Пат. США 1967664, 1935; 2071122, 1936, 2164774, 1938.
96. Коновалов М., Ж., **25**, 472 (1894); **37**, 1119 (1905); **38**, 109, 124 (1906), Марковников В., Ber., **32**, 1445 (1899); **33**, 1905 (1900).
97. Cray P., Trans. Faraday Soc., **51**, 1367 (1955).
98. Топчиев А. В., Фанталова Е. А., ДАН СССР, 88, № 1, 83 (1953).
99. Geiseler G., Angew. Chem., **67**, № 9/10, 270 (1955).
100. Топчиев А. В., Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, **7**, 862 (1956); Wakabayashi T., Tamura M., Joshida T., Namba K., J. Ind. Expl. Soc. Japan, **31**, 211 (1970); Tamura M., Wakabayashi T., Joshida T., Abe T., Namba K., J. Ind. Expl. Soc. Japan, **31**, 218 (1970).
101. Smoley R. A., McRay J. G., Ind. Eng. Chem., **51**, № 12, 1453 (1959).

102. Grundmann Ch, Chemie, **56**, 159 (1943).
103. Grundmann Ch, Haldenwanger H, Angew. Chem, **62**, 556 (1950).
104 Брандт Б Б, Розловский Л И, Стрижевский И И, Хайлов В С, Хим пром, **41**, № 4, 39 (1965).
105 Gut G., Reich H, Guyer A., Helv Chim Acta, **46**, № 7, 2526 (1963)
106 Asinger F., Fell B, Oltay E, Schmer P., Chem. Ber., **100**, № 2, 438 (1967).
107 Geiseler G, Reinhardt H., Z Elektrochemie, **61**, № 7, 296 (1957).
108 Hass H. B, Dersky J., Hodge E. B, Ind Eng. Chem, **33**, 1138 (1941).
109 Urbanski T., Chemistry and Technology of Explosives, v I, Warszawa, 1964, стр 186, Tamura M, Wakabayashi T, Joshida T., Abe T., Namba K, J Ind Expl Soc. Japan, **31**, 294 (1970).
110 Сергеев Г. Б, Писарова В. И, Федорова С Е, Вести МГУ, **№ 6**, 76 (1967).
111. Urbanski T, Slon M, Roczn. Chem, **16**, 466 (1936); 17, 161 (1937); C. R. hebd. Siances Acad Sci., **203**, 1936 (C, **1937**, I, 575), C R. hebd. Siances Acad Sci., **204**, 870 (1937), Przegl Chem, **2**, 42 (1938)
112 Bachman G. B, Hewett J. V., J. Org. Chem, **17**, 906 (1952).
113 Boord C. E, Third Symposium on Combustion and Flame and Explosion Phenomena, 1948, Baltimore, 1949, p 416
114 Tamura M et al., Ind Expl Soc. Japan, **31**, № 4, 218 (1970).
115 Bachman G, Pollack M, Ind. Eng Chem., **46**, № 4, 713 (1954); пат. США 2597698, **1952**.
116 Sherwood P W., Chim. et ind., **76**, № 1, 85 (1956).
117 Hodge E B, Ind. Eng. Chem., **30**, 1390 (1938).
118 Пат США 3131975, 1963.
119 Asinger F, Ber., **77B**, 73 (1944).
120 Levy N, Rose I, Quart. Revs, **1**, 358 (1947); Lovy N., Scalfe C., Wilder Smith A. E, Baldoc H, J. Chem. Soc. (London), **1949**, 2627.
121. Ray P. C., Ann. der Chem, **316**, 250 (1911).
122 Kornblum N., Powers J., J Org. Chem., **22**, № 4, 455 (1957).
123. Kornblum N и др, J. Am. Chem. Soc., **78**, № 7, 1497 (1956), Chem. Ind. (London), **16**, 443 (1955).
124 Kolbe H, J prakt Chem, (2), **5**, 427 (1872).
125 Bewad J., Ber., **26**, 129 (1893).
126 Bamberger E, Seligmen R, Ber., **35**, 4293 (1902); Emmons W D., J Am. Chem. Soc, **79**, 5528 (1957); Robinson C., Milewich L, Hofer P., J Org Chem., **31**, 524 (1966).
127 Brown G B, Shriner R L, J. Org Chem., **2**, 376 (1937)
128 Thurston J. T, Shriner R. L., J. Org. Chem, **2**, 183 (1937).
129 Anwers K. V, Ottens B, Ber., **57**, 456 (1924).
130 McCombie H., Sounders B. D, Wild F., J. Chem. Soc. (London), **1944**, 24.
131. Черкасова Е. М, Мельников Н. Н, ЖОХ, **19**, 321 (1949); Ebisu K., Batty L. B., Higaki J. M, Larson H O, J. Am. Chem. Soc., **87**, 1399 (1965).
132 Iffland D. C, Yen T F, J. Am. Chem. Soc, **74**, 6284 (1952); **75**, 4044 (1953); **76**, 4083 (1954); Emmons W. D., Pagano A S, J. Am. Chem. Soc, 77, 4557 (1955).
133 Kornblum N., J Am Chem. Soc, **78**, № 16, 4006 (1956)
134 Feuer H, J Am. Chem. Soc, **78**, № 17, 4364 (1956); Kaplan R. B., Shechter H., J. Am Chem Soc, **83**, 3535 (1961).
135 Meisenheimer J., Schwarz M, Ber, **39**, 2543 (1906); Glover D. J., Kamlet M. J., J. Org. Chem., **26**, 4734 (1961); Тартаковский В А, Членов И. Е., Новиков С. С, Изв. АН СССР, Сер. хим, **10**, 1842 (1966); Bickert E., Kossel H., Ann., **662**, 93 (1963); Bull J. R, Meakins G. D, J. Am Chem Soc. (London), **1965**, 2601.
136 Feuer H., Anderson R., J Am. Chem Soc., **83**, № 13, 2960 (1961); пат. США **2991315**, 1961; Feuer H, Shepherd J., Savides C., J. Am. Chem. Soc., 78, 4364 (1956).

137. Bamberger E., Tschirner F., Ber, **31**, 1522 (1898); **32**, 342, 1675 (1899); Перекалин В В, Сопова А. С., Непредельные нитросоединения, Изд «Химия», 1966
138 Klager K., Kispersky J, Hamel E, J Org Chem, **26**, № 11, 4368 (1961).
139 Feuer H, Colwell Ch, Leston G, Nielsen A, J. Org Chem, **27**, 3598 (1962).
140 Пат. США 3338165, 1967.
141. Holcomb D E, Dorsey C L., Ind. Eng Chem, **41**, 2788 (1949)
142. Thompson C., Coleman H, Helm V, J Am Chem. Soc., **76**, 3445 (1954).
143 Steinkopf W, Ber, **42**, 3925 (1909).
144 Бурмистров В. И, Башинова В М, ЖПХ, **41**, № 8, 1853 (1968).
145 Mèdard L., Mem poudres, **33**, 125 (1951)
146 Watherby J. H, Arch ind. Health, **11**, № 2, 102 (1956).
147. Bomer F, Angew. Chem, **67**, № 5, 157 (1955)
148. Corelli R, Ann Chem Appl., 38, № 2, 95 (1948).
149 Landon K G, пат США 2161475, 2164744, 1939
150 Пат. США 2291345, 1943
151. Hass H. B., Schechter H, Alexander L. G, Hatscher D B, Ind. Eng Chem, **39**, 919 (1947).
152 Desseigne G, Giral H., Mém poudres, **34**, 13, 29 (1952).
153 Villiers A., Bull. Soc. chim. France, 2, **37**, 451 (1878); **41**, 281, 282 (1884)
154 Losanitsch S M, Ber, **15**, 473 (1882); **16**, 51 (1883).
155. Duden P., Ber, **26**, 3003 (1893).
156 Легин Г. Я, Охлобыстина Л. В, Файнзильберг А А., Ж. орг хим, **1**, № 12, 2220 (1965)
157. Lipp P, Ann der Chem, **449**, 15 (1926).
158 Hodley E., Ber., **41**, 1195 (1908)
159. Hantzsch A, Voigt K., Ber, **45**, 85 (1912).
160. Hantzsch A, Veit A., Ber, **32**, 607 (1899)
161. Hantzsch A, Z. phys. Chem, **61**, 257 (1907); Новиков С. С, ДАН СССР, **146**, 104 (1962).
162 Villiers A., Bull Soc. chim. France, **43**, 332 (1885).
163. Scholl R., Schmidt A, Ber, **35**, 4288 (1902)
164. Schechter H, Kaplan R B, J Am. Chem Soc, **75**, 3980 (1953).
165 Shishkov L. N, Ann. der Chem, **101**, 216 (1857); **103**, 354 (1857).
166. Andew L. W, Hammik D L., J Chem Soc. (London), **1937**, 244.
167. Hantzsch A, Rinkenberger A, Ber, **32**, 628 (1899).
168 Brookes M, Jonathan N., J. Chem. Soc., Sect. A, № 9, 2266 (1968).
169 Ficherovlle H, Gay-Lussal A., Mém. poudres, **34**, 121 (1952).
170 Ville J, Mém poudres, **42**, 21 (1960).
171. Feuer H, Lynch-Hart U., J. Org. Chem, **26**, № 2, 391 (1961).
172. Пат США 3125606, 1964
173 Baschieri A, Gazz. chim ital, **37**, II, 462 (1901).
174. Testoni G, Mascarelli L., Gazz. chim. ital, **32**, I, 202 (1902).
175. Quilico A., Freri M., Gazz. chim. ital, **59**, 930 (1929); **60**, 172, 721 (1930); **61**, 484 (1931), **76**, 200, 255 (1946).
176. Quilico A., Gazz chim. ital, **61**, 759, 970 (1931); **62**, 503 (1932).
177. Hunter W, Abst Warit Res, **268** (1948).
178. Nitrogen, **26**, 39 (1963); пат США 2658084, 1953
179 Wetterholm A., Tetrahedron, **19**, Suppl. I, 155 (1963).
180 Nicholson A. J. C, J Chem Soc. (London), **1949**, 1553
181 Menzies A W., J Am. Chem. Soc, **41**, 136 (1919)
182. Hager K. F, Ind Eng. Chem, **41**, 2168 (1949).
183 Krauz C., Stepanek J, Chem Obzor, **11**, 153, 477 (1936).
184 Behrens H, Z Elektrochem, **55**, 425 (1951)
185 Menzies A W C, J Am Chem Soc, **41**, 1336 (1919)
186. Edwards G, Trans Faraday Soc, **46**, 423 (1950).
187 Итал. пат. 502683, 1954.

188. Henlein A, Saspert S, Z phys. Chem. Neue Folge, **12**, № 5/6, 324 (1954).
189. Werner A, Ber, **42**, 4324 (1909).
190 Schmidt E, Fischer H, Ber, **53**, 1537 (1920).
191. Schmidt E., Schumacher R., Kuhlemann H., Ber., **54**, 1483 (1921).
192. Chaudhuri J., Basu S, J Chem. Soc. (London), **1959**, 3085.
193 Bruice Th. C, Gregory M J., Walters S. L., J. Am. Chem. Soc, **90**, № 6, 1612 (1968).
194 Urbanski T, Piskorz M, Cetner W., Maciejewski M, Biul WAT, 8, № 42, 24, 37 (1959)
195 Macbeth A K., J. Chem. Soc. (London), **107**, 1824 (1915).
196 Macbeth A. K. и др, J Chem Soc. (London), **107**, 88 (1915), **119**, 358 (1921).
197. Roth W, Isecke K., Ber, 77**B**, 534 (1944).
198 Morris G, Thomas H, Research, **1**, 140 (1947).
199 Roth J., Z ges. Schiess- u. Sprengstoffw, **36**, 28, 52 (1941).
200. Pictet A., Ber, **36**, 2225 (1903), **40**, 1165 (1907).
201. Chattaway F. D, J. Chem Soc. (London),·**97**, 2100 (1910).
202. D'Arsens G., Levy G, C. r., **229**, 1081 (**1948**).
203. McKie P. V., Orton K. I. P, J. Chem. Soc. (London), **117**, 31 (1920); **119**, 283 (1921).
204. Schimmelschmidt, Z. angew. Chem, **62**, 197, 446 (1950); Минц Е С, Голод Е. Л., Багал Л. И., ЖОХ, **5**, № 7, 1203, № 9, 1579 (1969).
205 Darzens G., Levy G., C. r., **229**, № 21, 1081 (1949).
206. Simonoff A., Jahresber, **1864**, 480.
207. Демьянов Н, Сидоренко К, Ж, **41**, 831 (1909).
208 Levy N., Scaife C W., Wilder Smith A. E., J. Chem. Soc. (London), **1946**, 1096, **1948**, 52.
209. Baldock H, Levy N., Scaife C. W., J. Chem. Soc. (London), **1949**, 2627.
210 Wood W. S, Chem a Ind, **1959**, 136
211. Топчиев А. В, Нитрование углеводородов и других органических соединений, Изд АН СССР, 1956
212. Chancel G., C. r., **96**, 1466 (1883).
213 Новиков С С. и др, Изв АН СССР, **1959**, 1855, 1480
214. Kaplan R, Shechter H, J Am. Chem. Soc., **83**, 35 (1961).
215. Перекалин В. В., Сопова А С., Непредельные нитросоединения, Изд. «Химия», 1966.
216 Пат. США 3020318, 1962; пат ФРГ 1150666, 1964.
217 Feuer H, Kucera T., J Org Chem, **25**, 2069 (1960).
218 Schmidt E, Wilkendorf R, Ber, **55**, 316 (1922).
219 Румянцева К С., Румянцев П П, Ж. орг. хим, **4**, № 5, 827 (1968)
220. Кошинский Р, Урбанский Т, Бюлл. Польск Акад. наук, **3**, № 9, 487 (1955).
221 Джонс Дж. К Н, Кошинский Р, Пистровская Г., Урбанский Т, Бюлл Польск Акад наук, **4**, 818 (1956)
222. Feuer H, Hass H, Lowrey R, J. Org Chem., **25**, № 11, 2070 (1960).
223 Ungnade H. E, Roberts E. M, Kissinger L. W., J. Phys. Chem, **68**, № 11, 3225 (1964)
224. Wieland H, Sakellaries E., Ber, **52**, 898 (1919); Wilkendorf R., Trenel M, Ber, **57**, 306 (1924)
225. Schmidt E, Rutz G, Trenel M, Ber, **61**, 472 (1928).
226 Buckley G, Scaife C., J Chem Soc (London), **1947**, 1471.
227. Пат. США 3084201, 1963
228 Gold M H и др, J. Org. Chem, **26**, 4729 (1961).
229 Guccione E, Chem Eng **70**, № 7, 62 (1963).
230 Hofwimmer F., Z. ges Schiess- u Sprengstoffw., **7**, **43** (1912).
231. Marans N. S, Zelinski R. A, J. Am Chem. Soc., **72**, 5329 (1950).
232. Иванова И. С., Богданова Г Ф, Изв. АН СССР, Отд хим наук, **12**, 2236 (1962)
233 Unrak A. M, Canad J. Chem, **40**, 811 (1962).

ЧАСТЬ II НИТРОПРОИЗВОДНЫЕ АМИНОВ ($N-NO_2$)

ГЛАВА 8

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НИТРОПРОИЗВОДНЫХ АМИНОВ

Полинитропроизводные аминов находят широкое применение в качестве бризантных взрывчатых веществ. К этому классу относятся тетрил, гексоген и октоген, широко используемые для изготовления детонаторов и капсюлей детонаторов, а также для снаряжения боеприпасов. Гексоген, например, является основным компонентом многих мощных взрывчатых смесей и по объему производства уступает только тротилу.

Некоторые полинитрамины отличаются высокой термостабильностью и используются в настоящее время как термостойкие взрывчатые вещества для глубинных буровзрывных работ [1] и в ракетном топливе для космических полетов [2]. К таким веществам относятся октоген, гексоген, а также многие полинитрамины ароматического ряда, например, гексанитродиаминодифенил [2], тринитродиаминобензол и др.

Исходные материалы для получения нитраминов — ароматические и алифатические амины, азотная, серная, а в ряде случаев также уксусная кислота и уксусный ангидрид. Таким образом, все сырье является синтетическим, и, следовательно, доступность и стоимость его определяются степенью развития химической и нефтехимической промышленности страны.

Производство взрывчатых веществ класса нитраминов более опасно, чем производство нитросоединений, вследствие их высокой чувствительности к температурным и механическим воздействиям, а также большей склонности к детонации.

В нитропроизводных аминов нитрогруппы могут быть соединены либо с углеродом, либо с азотом аминосоединения. В первом случае образуется *C*-нитросоединения ($C-NO_2$), во втором *N*-нитросоединение ($N-NO_2$). Если аминный азот оставшимися валентностями соединен с углеродом и водородом, то нитрамин будет первичным, если с двумя углеродами, то вторичным [3]:

К *N*-нитраминам можно отнести и нитрамиды (первичные и вторичные), разница между ними состоит лишь в том, что у последних одна группа (R) кислотная (например, ацильная, сульфаниловая и т. п.). *N*-Нитраминны можно рассматривать как амиды азотной кислоты

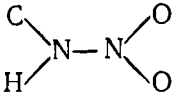
Наличие в *N*-нитраминах связи, соединяющей атом N нитрогруппы с атомом азота аминогруппы, доказывается получением их путем окисления диазосоединений, а также образованием гидроксиламина при восстановлении *N*-нитраминов.

Существует группа соединений, изомерных с первичными *N*-нитраминами, которые также при восстановлении дают производные гидроксиламина Соединения эти отличаются от *N*-нитраминов раздельным положением атомов кислорода R—N—OH [4], что определяется способом их получения, а именно

нитрозированием, а не нитрованием, как *N*-нитраминны

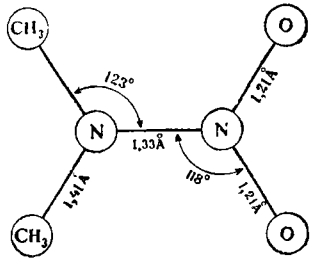
Физические и химические свойства первичных *N*-нитраминов совершенно иные, нежели нитрозопроизводных гидроксиламина Например, нитраминны относительно устойчивы к щелочам, тогда как нитрозогидроксиламины немедленно разлагаются

Строение *N*-нитраминов, установленное на основании их химических свойств, подтверждается рентгенографическим анализом простых *N*-нитраминов, показывающим, что атомы группировки

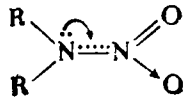


расположены в одной плоскости [4, 5].

Углы между связями и межатомные расстояния показаны ниже:



Спектры поглощения нитраминов исследованы рядом авторов [6—10], спектры ПМР — в работе [11]. ИК-спектры показывают, что нитрогруппа в нитраминах имеет следующие вибрационные частоты [12, 13]: асимметричная 1587—1530 $см^{-1}$ и симметричная 1292—1260 $см^{-1}$, существенно отличающиеся от вибрационных частот С-нитросоединений. Различие их состоит в том, что связь $N—NO_2$ не является ординарной:



Участие свободной пары электронов аминного азота в образовании кратной связи подтверждается тем, что нитрамины, в отличие от исходных аминов, не способны образовывать соли с кислотами. Первичные нитрамины проявляют кислые свойства, приближаясь по силе к карбоновым кислотам.

N-Нитрамины отличаются от нитросоединений лучшим кислородным балансом. Группа $N—NO_2$ дает вдвое больший объем азота, чем группа $C—NO_2$. Теплота образования *N*-нитраминов существенно ниже этой величины для *C*-нитросоединений. Однако в некоторых случаях они имеют меньшую термическую стойкость и, как правило, более высокую чувствительность к удару и трению, поэтому многие взрывчатые вещества этого класса применяются для снаряжения боеприпасов лишь во флегматизированном виде.

ЛИТЕРАТУРА

1 Баум Ф. А. и др., Термостойкие взрывчатые вещества и их действие в глубинных скважинах, Изд «Недра», 1969
2 Kilmer E. E., J. Spacecraft a Rockets, **5**, № 10, 1216 (1968).
3 The Chemistry of the Nitro and Nitroso Groups, Ed. H. Feuer, New York — London — Sydney — Toronto, 1969.
4 Costain W., Cox F. G., Nature, **160**, 826 (1947)
5 Llewellyn F., Whitmore F., J. Chem. Soc. (London), **1948**, 1316; Davies M., Jonathan N., Trans. Faraday Soc., **54**, 469 (1958).
6 Jones R. N., Thorn G. D., Canad. J. Res., **27B**, 828 (1949).
7 Baly E. C., Desch C. M., J. Chem. Soc. (London), **93**, 1747 (1908).
8 Franchimont A. P., Backer H. J., Rec. trav. chim., **32**, 327 (1913)
9 Carmack M., Leavitt J., J. Am. Chem. Soc. **71**, 1221 (1949).
10. Urbański T., Chemistry and Technology of Explosives, v. III, Warszawa, 1967.
11 Lamberton A. H., Sutherland I. O., Thorpe J. E., Yusuf H. M., J. Chem. Soc. (London), Ser. B, **1968**, 6
12 Lieber E., Levering D. R., Patterson L. J., Anal. Chem., **23**, 1594 (1951).
13 Bellamy L. J., The Infra-red Sprectra of Complex Molecules, London, 1958

ГЛАВА 9

НИТРОПРОИЗВОДНЫЕ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ

Нитропроизводные ароматических аминов обычно получают нитрованием соответствующих аминов, в которых нитрогруппа может замещать как водород, стоящий у углерода $\left(\text{—CH} \longrightarrow \text{—C—NO}_2\right)$, так и водород, стоящий у азота $\left(\text{NH} \longrightarrow \text{N—NO}_2\right)$. В первом случае образуется *C*-, а во втором *N*-нитросоединение При нитровании ароматических аминов часто получаются смешанные *C*- и *N*-нитросоединения, так как условия образования при прямом нитровании очень близки

Образование *C*-нитросоединений при действии азотной кислоты или серно-азотной кислотной смеси (так называемое *C*-нитрование) происходит по описанной ранее схеме электрофильного замещения водорода катионом нитрония. Нитрующим агентом *N*-нитрования при действии на ароматический амин концентрированной азотной кислоты или серно-азотной кислотной смеси является также катион нитрония NO_2^+ [1, 2]. Реакция идет по двухстадийному механизму электрофильного замещения [3, 4].

Однако при проведении нитрования аминов необходимо считаться с наличием в соединении аминогруппы, которая является одним из наиболее мощных электронодонорных заместителей и сильно активирует ароматическое ядро в реакциях электрофильного замещения. Так, аминобензолы подобно фенолам нитруются тетранитрометаном в щелочной среде и воспламеняются в контакте с концентрированной азотной кислотой. Для подавления окислительных процессов, сопровождающих нитрование аминобензолов, их предварительно ацилируют или нейтрализуют концентрированной серной кислотой, получая соль.

При выборе реагента для подавления активирующего действия аминогруппы необходимо учитывать возможность изменения ориентации При нитровании ацилпроизводных аминов нитрогруппа встает преимущественно в орто-положение Однако ориентация также зависит от концентрации применяемой для нитрования серно азотной кислотной смеси Например, если при нитровании ацетанилида применять для составления нитрующей смеси не 100%-ную, а 79%-ную серную кислоту, выход *n*-нитроанилина падает до 23,6% с соответствующим увеличением выхода орто-изомера Это обстоятельство имеет практическое значение, если учесть, что в процессе нитрования всегда образуется вода, разбавляющая нитрующую смесь

Установлено, что в 98%-ной серной кислоте анилин [5] и его *N*-метилпроизводные [6] нитруются в протонированной форме, при этом количество *n*-нитропроизводного уменьшается с увеличением числа метильных групп.

Скорость и ориентация при нитровании в серной кислоте зависят от ее концентрации с увеличением кислотности среды скорость нитрования падает, а количество мета изомера растет, пока он не станет основным продуктом реакции Эти закономерности становятся понятными, если учесть, что при повышении кислотности концентрация непронитрованного аминобензола уменьшается, а нитрование ионов фениламмония протекает с меньшей скоростью и дает главным образом мета изомер Количество последнего увеличивается также с повышением температуры реакции. Следовательно, при нитровании аминобензолов необходимо поддерживать в заданных пределах концентрацию серной кислоты и температуру

Использование для нитрования ацетанилидов в качестве нитрующего агента ацетилнитрата или тетрафторбората нитрония дает в основном орто-нитроацетанилиды. С ацетилнитратом происходит также частично заместительное нитрование по ацетаминогруппе с образованием соответствующих динитробензолов [7].

При нитровании различных производных анилина было отмечено, что образованию *N*-нитрамина благоприятствует наличие в ядре нитрогруппы, особенно находящейся в мета-положении к аминогруппе. Реакционная способность аминогруппы в этом случае выше, чем при *C*-нитровании незамещенного бензола.

Так, неподеленные электроны атома азота в 2,4,6-тринитрофенил-*N*-метиламине связываются катионом нитрония в 1,5 раза быстрее, чем ненасыщенные π-электроны в бензоле, и в 17 раз медленее, чем в толуоле [3, 4]

Измерением изотопных эффектов при *N*-нитровании 2,4,6-тринитрометиланилина и его аналогов, дейтерированных по азоту или метильной группе, показано, что при концентрации H_2SO_4 в нитрующей смеси более 60% ведущей стадией нитрования становится отщепление протона [8] В работе [9] исследована кинетика нитрования 2,4,6-тринитроанилина серно-азотной кислотной смесью

Прямое *N*-нитрование ароматических аминов может быть проведено разбавленной азотной кислотой, при этом нитрогруппа замещает водород аминогруппы. Эта реакция, согласно Лангу [10, 11], идет только в присутствии окислов азота через образование нитропроизводного.

N-Нитрамины с ненитрованным ароматическим ядром получают по методу Бамбергера [12], включающему окисление диазосоединений:

$$C_6H_5N{=}NOK \xrightarrow{K_3Fe(CN)_6} C_6H_5NKNO_2 \xrightarrow{HCl} C_6H_5NHNO_2$$

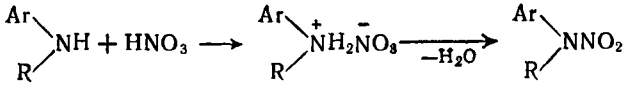
Анилины могут быть пронитрованы алкилнитратами в присутствии создающего щелочную среду фениллития [13] или бутиллития [14]. Реакция идет по механизму нуклеофильного замещения через стадию образования комплекса из аниона этилнитрата и депротонированного амина [13, 15, 16].

В некоторых случаях *N*-нитрование проводят через стадию образования соли. Так, при действии разбавленной азотной кислоты из амина образуется нитрат. Последующая обработка полученной соли концентрированной азотной кислотой или уксусным ангидридом [17, 18] приводит к получению *N*-нитрамина. По-видимому, эта стадия связана с дегидратацией соли и образованием *N*-нитрамина. Реакция протекает по следующим схемам:

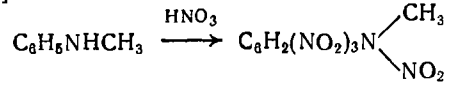
для первичных аминов

$$ArNH_2 + HNO_3 \longrightarrow Ar\overset{+}{N}H_3\overset{-}{N}O_3 \xrightarrow[-H_2O]{} ArNHNO_2$$

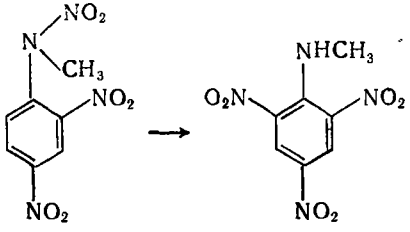
для вторичных аминов



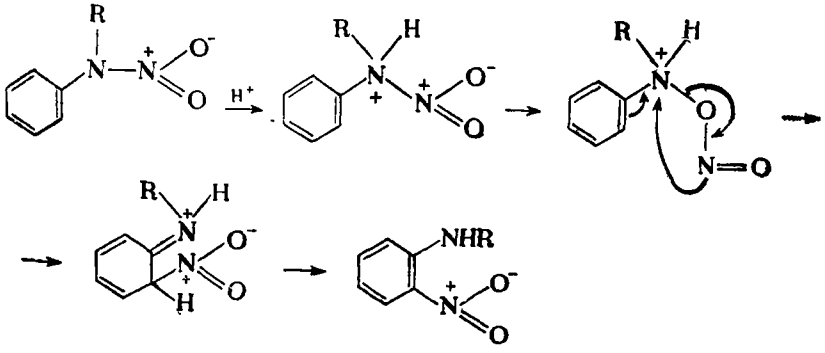
Вторичные и третичные ароматические амины, например метиланилин, этиланилин или диэтиланилин, при действии дымящей азотной кислоты превращаются в моноалкил-*N*-нитрамины, при этом в случае третичных аминов происходит отщепление одной алкильной группы. Одновременно с этим идет нитрование ароматического ядра [19]:



Вступление нитрогруппы в ядро ароматического амина, т. е. образование *C*-нитросоединения, происходит за счет двух реакций: непосредственного *C*-нитрования и перегруппировки фенилнитрамина, катализируемой кислотой [20]. Эта реакция характерна только для ароматических аминов. Динитрофенил-*N*-метилнитрамин, например, при обработке азотной и серной кислотами перегруппировывается, образуя тринитро-*N*-метиланилин:



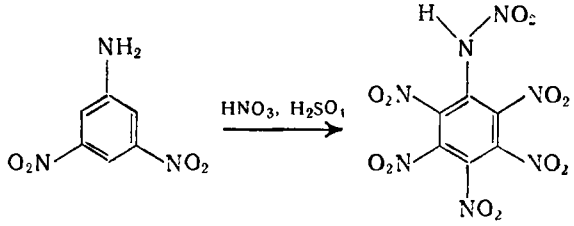
Титов [21], а также Хьюз и Ингольд [22] считают, что эта перегруппировка имеет внутримолекулярный характер и идет через промежуточное образование катиона путем присоединения протона к аминному азоту:



Последнее объясняет необходимость кислотной среды для проведения указанной реакции Позже Хьюз с сотрудниками [22—24] с помощью меченого азота получили прямое доказательство внутримолекулярного характера перегруппировки

В продуктах перегруппировки *N*-нитро-*N*-метиланилина обнаружены о- и *n*-нитрометиланилин, *N*-метиланилин и азотистая кислота [25] Бантон и Томас [26] предложили схему перегруппировки по гетеролитическому внутримолекулярному механизму, включающую образование *C*-нитритов В работе [27] показано, что промежуточным продуктом перегруппировки является комплекс молекулярно радикального характера Геллер и Дуброва [28] сомневаются в наличии межмолекулярного механизма при перегруппировке фенилнитрамина.

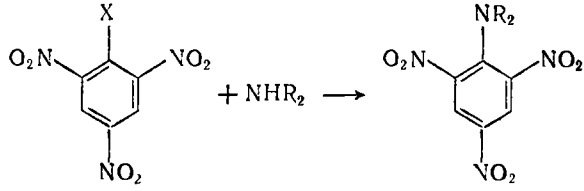
Благодаря сильному активирующему действию аминогруппы при нитровании соответствующих аминобензолов могут быть получены тетра-, пента- и даже гексанитропроизводные, например [2,3,4,5,6-*N*-гексанитроанилин]:



Пента- и гексанитроанилины являются мощными взрывчатыми веществами, однако они не нашли применения из-за низкой химической стойкости.

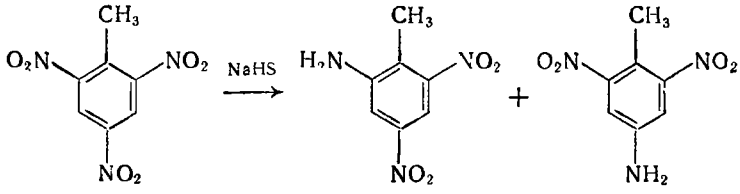
Из других методов получения *C*-нитроаминобензолов следует назвать следующие:

реакция нуклеофильного замещения на аминогруппу:

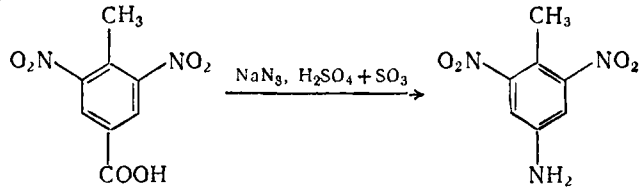


(где X — галоген, NO_2, OCH_3 и т. п.; R — алкил или водород);

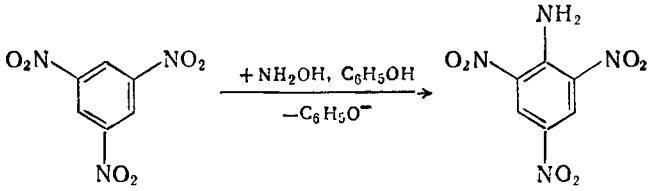
восстановление ароматических нитросоединений:



реакция Шмидта с нитропроизводными ароматических карбоновых кислот:



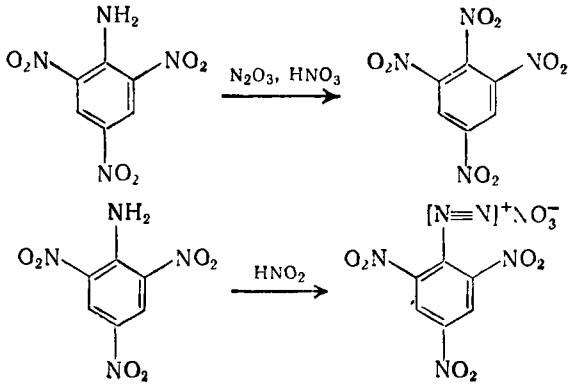
взаимодействие ароматических соединений с гидроксиламином в спиртовой щелочи:



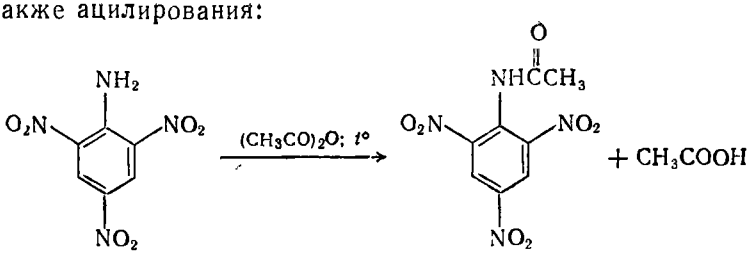
Поведение *C*-нитраминов и их свойства аналогичны свойствам *C*-нитросоединений. Например, они также проявляют амфотерность, в сильнощелочных средах они ведут себя или как кислоты Льюиса, присоединяя основание к углеродному атому ароматического ядра, или как протонные кислоты, отщепляя протон от аминогруппы. Тем не менее нитроаминобензолы являются довольно слабыми кислотами, занимая в этом отношении промежуточное положение между нитроалкилбензолами и нитрофенолами.

Интересно, что появление первой нитрогруппы в *o*- или *n*-положении оказывает аномально большое влияние на кислотность анилинов [29].

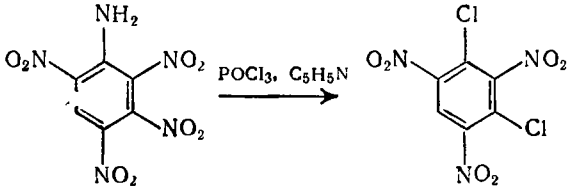
Основность нитроаминобензолов также невелика и резко падает по мере увеличения числа нитрогрупп. Однако даже в производных тринитроанилина азот аминогруппы сохраняет некоторую нуклеофильную активность, проявляющуюся, например, в реакциях окисления и диазотирования



а также ацилирования:

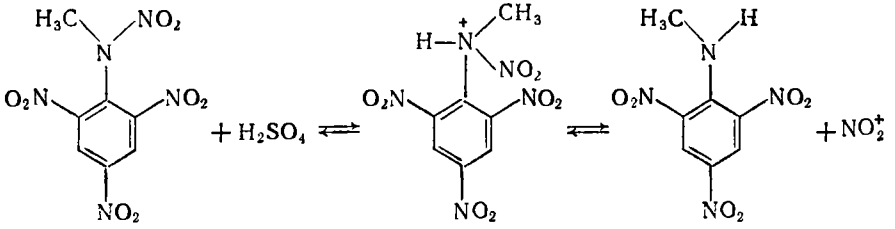


Аминогруппа в полинитроанилинах может замещаться на гидроксил при действии некоторых нуклеофильных агентов, например NaOH или NH_4OH, а при действии хлорокиси фосфора в присутствии пиридина — на хлор:



Нитрогруппы в замещенных *C*-полинитроанилинах повернуты относительно плоскости ароматического ядра. Определены [30] углы поворота нитрогрупп для нескольких производных тринитроанилина, установлено [31], что 2,4-динитродифениламины некопланарны и имеют внутримолекулярную Н-связь, показано [32] наличие водородной связи на примере исследования 17 нитроанилинов В работе [33] приведены спектры протономагнитного резонанса 23 нитраминов, в том числе тетрила

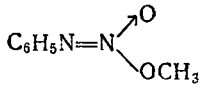
Поведение *N*-нитраминов и их свойства резко отличаются от свойств *C*-нитросоединений вследствие связи нитрогруппы с ароматическим ядром через азот. Такая связь нитрогруппы является менее прочной, чем непосредственная связь ее с углеродом, поэтому *N*-нитрамины отличаются повышенной реакционной способностью. При восстановлении они образуют производные гидразина. При действии концентрированной серной кислоты нитрогруппа, связанная с азотом, вытесняется протоном. Например, при растворении 2,4,6-тринитрофенил-*N*-метилнитрамина в купоросном масле реакция протекает следующим образом:



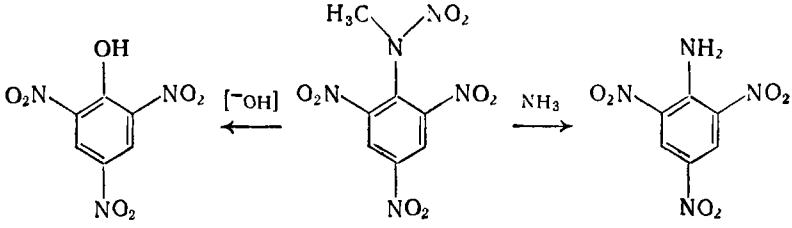
Аналогичная денитрация идет также при нагревании с фенолом. Специфичной является реакция первичных ароматических *N*-нитр-

аминов с азотистой кислотой, приводящая к образованию нитрата диазония [34].

Первичные *N*-нитрамины реагируют с диазометаном, давая *N*-метил- или *O*-метилпроизводные. Например, фенил-*N*-нитрамин превращается в фенил-*O*-метилнитрамин:



Нитраминная группа в полинитраминах легко замещается при действии некоторых нуклеофильных агентов.



ЛИТЕРАТУРА

1 Williams G., Simkins R. J., J. Chem Soc. (London), **1953**, 1386.
2 Blackall E., Hughes E. D., Nature, **170**, № 4336, 972 (1952).
3 Ингольд С. К., Блэколл Э. Л., Хьюз Э. Д., Пирсон Р. Б., VIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Изд. АН СССР, 1959, стр. 9
4. Hughes E. D., Ingold C. K., Pearson R. B., J. Chem. Soc. (London), **1958**, 4357.
5 Brickman M., Ridd J., J. Chem Soc. (London), **1965**, 6845.
6 Brickman M., Utley J., Ridd J., J. Chem. Soc. (London), **1965**, 6851.
7. Lynch B. M., Chen C. M., Wiglield Y. Y., Canad. J. Chem., **46**, № 7, 1141 (1968).
8 Halevi E. A., Ron A., Speiser Sh., J. Chem Soc (London), **1965**, 2560
9. Грабовская Ж. Е., Виницк М. И., ЖФХ, **43**, № 4, 901 (1960).
10 Lange F. M., C. r., **225**, № 2, 165 (1952); Chem. et ind., **71**, № 5, 912 (1954).
11 Lange F. M., Magdalena T., Bull Soc. chim France, № 5, 612 (1954).
12. Bamberger E., Storch L., Ber., **26**, 471 (1893); Bamberger E., Ber, **27**, 359 (1894), **55**, 3383 (1922)
13 White W. N. и др., Org Chem., **26**, № 10, 4124 (1961)
14 Winters L. J., Learn D. B., Desai S. C., J Org Chem., **30**, 2471 (1965).
15 Angeli A., Maragliano M., Atti Accad. Lincei, **14**, II, 127 (1905).
16. Bamberger E., Ber., **53**, 2321 (1920).
17. Bamberger E., Ber, 28, 400 (1895); Ann der Chem., **311**, 90 (1900).
18 Orton K. J. P., J. Chem. Soc (London), **81**, 806 (1902).
19. Romburgh P., Rec. trav. chim., **2**, 31, 35, 103, 108 (1883); **3**, 392 (1884); **5**, 240 (1886), Reilly C., Hickinbottom W., J. Chem. Soc. (London), **113**, 985 (1918).
20 Bamberger E., Landsteiner K., Ber., **26**, 490 (1893).
21 Тютов А. И., Успехи химии, **27**, № 7, 883 (1958)
22 Hughes E. D., Ingold C. K., Chim Soc. Quart. Rev., **6**, 34, 48 (1952); Bronstein S., Bunton C. A., Hughes E. D., J. Chem. Soc (London), **1958**, 4354.

23 Bronstein S., Bunton C. A., Hughes E. D., J. Chem. Soc. (London), **1958**, 4354, White W. N., Golden J. T., Chem. a Ind., **3**, 138 (1962)
24 Banthorpe D. V., Thomas J. A., Williams D. L., J. Chem. Soc. (London), **1965**, 6135; Banthorpe D. V., Hughes E. D., Williams D. L., J. Chem. Soc. (London), **1964**, 5349
25 White W. N., Lazdins D., White H. S., J. Am. Chem. Soc., **86**, № 8, 1517 (1964).
26 Banthorpe D. V., Thomas D. V., Thomas J. A., J. Chem. Soc. (London), **1965**, 7149, 7158.
27 White W. N. и др., J. Am. Chem. Soc., **83**, № 8, 2024 (1961); J. Org. Chem., **35**, 965 (1970)
28 Геллер Б. А., Дуброва Л. А., ЖОХ, **30**, № 8, 2646 (1960)
29 Stewart R., Dolman D., Canad. J. Chem., **45**, № 9, 925 (1967)
30 Kamlet M. J. и др., J. Chem. Soc. (London), Ser. B, **1968**, 1147; Миллиареси Е. Е., Измаильский В. А., ЖОХ, **35**, 776 (1965)
31 Balasubramanian A., Capindale J., Forbes W., Canad. J. Chem., **42**, 2674 (1964).
32 Луцкий А. Е., Черняевская П. А., Укр. хим. ж., **32**, № 12, 1316 (1966).
33 Lamberton A. H., Sutherland I. O., Thorpe J. E., Yusuf H. M., J. Chem. Soc. (London) Ser. B, № 1, 6 (1968).
34 Bamberger E., Ber., **30**, 1248 (1897).

ГЛАВА 10

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОСНОВНЫХ НИТРОПРОИЗВОДНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ

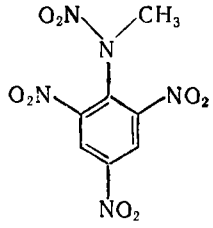
ТЕТРИЛ

Тетрил впервые был получен Мертенсом в 1877 г. [1]. Несколько позднее Ромбург [2] установил строение тетрила, получив его нитрованием монометил- и диметиланилина, и дал формулу 2,4,6-тринитрофенил-*N*-метилнитрамина, принятую в настоящее время.

Взрывчатые свойства тетрила были изучены в 1885—1886 гг. в Прусском военном ведомстве Ленцем, установившим непригодность тетрила для снаряжения снарядов вследствие его большой чувствительности к механическим воздействиям [3].

Тетрил обладает высокой способностью в детонации, поэтому с 1906 г. стал применяться в детонаторах и капсюлях-детонаторах. В настоящее время тетрил имеет второстепенное значение, производство и потребление его сокращают за счет расширения производства и потребления более мощных взрывчатых веществ: гексогена и тэна.

Химия процессов получения, свойства и сбласти применения тетрила



можно получить из диметиланилина, монометиланилина и бензола через динитрохлорбензол.

Получение тетрила из диметиланилина

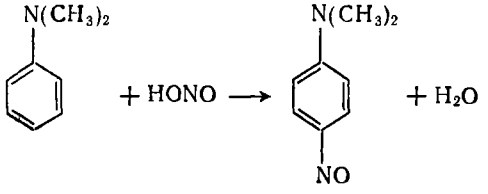
Тетрил может быть получен прямым нитрованием диметиланилина или через его сернокислую соль.

В промышленности диметиланилин вырабатывается пропусканием паров анилина с метиловым спиртом над активной окисью алюминия при 230—295 °С

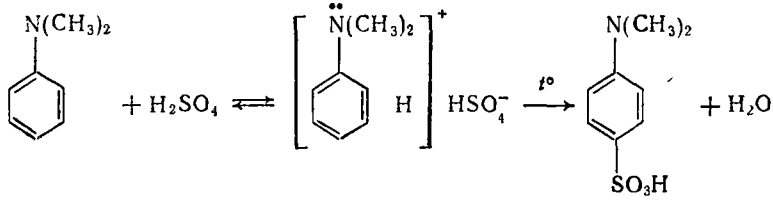
Контактное алкилирование анилина диметиловым эфиром также позволяет получить диметиланилин [4—7]

Диметиланилин представляет собой бесцветную жидкость, кипящую при 193,5 °С, с температурой затвердевания 1,96 °С и плотностью 0,955. Технический продукт имеет цвет от желтого до коричневого.

Очень реакционноспособная аминогруппы (особеиио алкилированная) сильно повышает способность бензольного ядра окисляться и осмоляться Наибольшей реакционной способностью в диметиланилине обладают группы, находящиеся в пара-положении к диметиламинной группе Так, при действии на диметиланилин азотистой кислоты образуется зеленый *п*-нитрозодиметиланилин.



Диметиланилин как третичный жирноароматический амин реагирует с концентрированной серной кислотою двояко: образуется или соль — диметиланилинсульфат, или диметиланилинсульфокислота. Направление реакции зависит от температуры. При низкой температуре (40 °С) образуется соль, а при высокой (180—190 °С) — *п*-сульфокислота:



Сульфат диметиланилина при высокой температуре (выше 100 °С) способен превращаться в диметиланилинсульфокислоту. Диметиланилин-*п*-сульфокислота представляет собой бесцветную кристаллическую массу, плавящуюся с потемнением при 257 °С.

Сульфат диметиланилина представляет собой бесцветные кристаллы с температурой плавления 91,5 °С. Он очень гигроскопичен, хорошо растворим в серной кислоте, воде и спирте; при действии щелочей разлагается с выделением свободного диметиланилина. Как соль слабого основания и сильной кислоты, легко гидролизуется и имеет кислую реакцию.

При нитровании диметиланилина слабой азотной кислотой (50%) или серно-азотной кислотной смесью при низкой температуре (0 °С) получается моно-

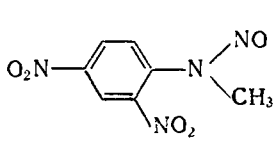
нитродиметиланилин

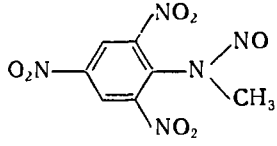
$$C_6H_5N(CH_3)_2 + HNO_3 \longrightarrow C_6H_4(NO_2)N(CH_3)_2 + H_2O$$

и динитродиметиланилин

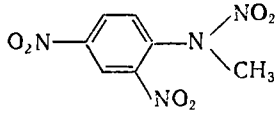
$$C_6H_3(NO_2)_2N(CH_3)_2$$

По Ортону [8], при нитровании диалкиланилинов необходимо присутствие азотистой кислоты. Он считает, что здесь возможно образование промежуточного продукта — нитрозосоединения $ONC_6H_4N(CH_3)_2$, которое дальше окисляется в нитросоединение. Некоторым подтверждением этого является работа Ланга [9], получившего действием азотной кислоты на диметиланилин смесь ди- и тринитрофенилметил-*N*-нитрозоаминов.

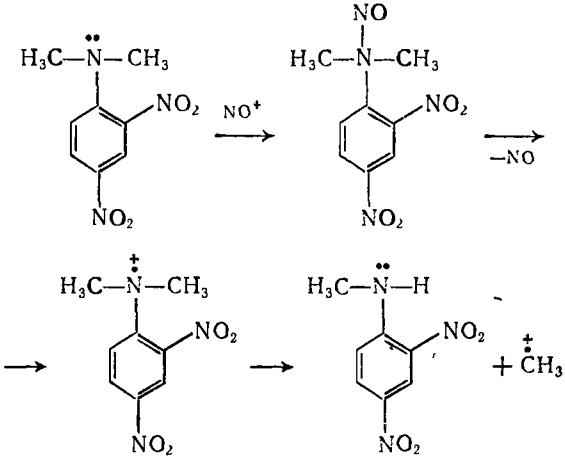




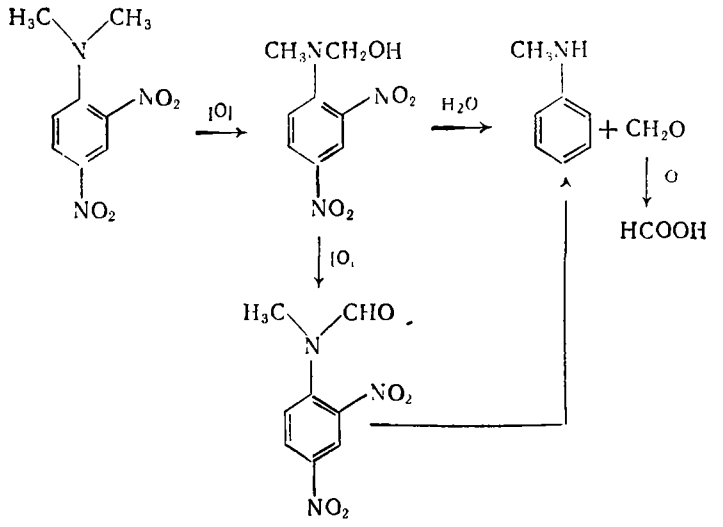
Более крепкая азотная кислота приводила к образованию динитрофенил-*N*-метилнитрамина:



Позднее установлено [10, 11], что реакция превращения динитродиметиланилина в тетрил катализируется окислами азота (азотистой кислотой), которые являются одновременно и мощным деметилирующим агентом, действующим по механизму: окисление до метилола с последующим выделением формальдегида, либо окислением до аминоформальдегида с последующим выделением CH_2O и $HCOOH$:



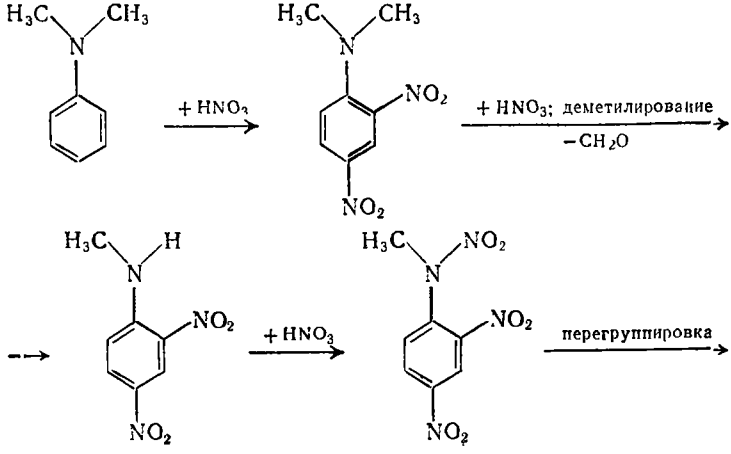
$$\overset{+}{\dot{C}}H_3 \xrightarrow{[^-OH]} \dot{C}H_2OH \xrightarrow{NO^+} CH_2O + NO + H^+$$

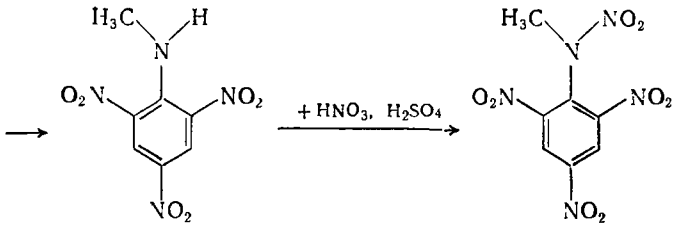


Ходжсон [10, 12] и Урбанский [13], изучая действие азотной кислоты различной концентрации на диметиланилин, нашли, что при 0 °С в результате воздействия 99,6%-ной азотной кислоты образуется *N*-нитро-2,4,6-тринитрометиланилин, 70%-ная азотная кислота дает 2,4,6-тринитрометиланилин; 54%-ная и 40%-ная азотная кислота дает 2,4-динитродиметиланилин [14, 15], а при действии 20%-ной азотной кислоты образуется смесь, содержащая ~40% 3,3′,5,5′-тетранитро-*N*,*N*,*N*′,*N*′-тетраметилбензидина и ~60% 2,4-динитродиметиланилина. С более слабой азотной кислотой реакция не идет. При повышении температуры отщепление метильной группы наблюдается и при применении 50%-ной и 40%-ной азотной кислоты, с 20%-ной азотной кислотой происходит только нитрование. Нитрит натрия ускоряет реакцию, а мочевина оказывает обратное действие.

Сравнительные испытания показали [11], что азотистая кислота является более быстродействующим агентом, чем азотная.

Последовательность нитрования диметиланилина азотной кислотой может быть представлена схемой [10, 11]:





Последняя стадия обратима: при растворении тетрила в серной кислоте происходит отщепление *N*-нитрогруппы и образуется 2,4,6-тринитрометиланилин.

Ниже дана температура плавления (°С) нитропроизводных диметиланилина:

2-Нитродиметиланилин (подвижное оранжевое масло) . .	20
3-Нитродиметиланилин (красные кристаллы)	60—61
1-Нитродиметиланилин (желтые кристаллы со стальным отливом)	161—162
Динитроанилин (светло желтые кристаллы)	
2,4-	87
2,6-	78
3,4-	174—175
3,5-	112

При двухстадийном нитровании диметиланилина [12] вначале слабой, а затем крепкой азотной кислотой или серно-азотной кислотной смесью получается тетрил по следующей возможной схеме

первая стадия

$$C_6H_5N(CH_3)_2 + 2HNO_3 \longrightarrow C_6H_3(NO_2)_2N(CH_3)_2 + 2H_2O$$

вторая стадия

$$C_6H_3(NO_2)_2N(CH_3)_2 + 8HNO_3 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow C_6H_2(NO_2)_3N(CH_3)(NO_2) + CO_2 + 6NO_2 + 6H_2O$$

В промышленном масштабе этот способ не осуществлен из-за большого расхода кислот (*отношение кислотной смеси к диметиланилину* 50 : 1) Меньший расход концентрированных кислот имеет место при проведении процесса таким образом, чтобы в первой стадии прошло окисление метильной группы по уравнению

$$C_6H_5N(CH_3)_2 + 8HNO_3 \longrightarrow C_6H_3(NO_2)_2NH(CH_3) + 6H_2O + 6NO_2 + CO_2$$

и во второй фазе дальнейшее нитрование

$$C_6H_3(NO_2)_2NH(CH_3) + 2HNO_3 \longrightarrow C_6H_2(NO_2)_3N(CH_3)(NO_2) + 2H_2O$$

Однако и такой вариант процесса достаточно сложен в технологическом отношении

В промышленности тетрил из диметиланилина получают в две стадии: на первой стадии в результате обработки купоросным маслом диметиланилин превращают в сульфат, на второй стадии сульфат диметиланилина нитруют концентрированной азотной кислотой или меланжем. Такое ведение процесса является наиболее целесообразным, так как активирующее влияние аминогруппы на окислительные процессы уменьшается за счет превращения диметиланилина в более стойкий его сульфат. Это видно на таком

примере: диметиланилин, прилитый к меланжу (при 20—40 °С), вспыхивает с образованием черного смолистого вещества, сульфат диметиланилина в этих условиях нитруется до тетрила. Фактически в условиях проведения процесса нитруется диметиланилин, а не его соль, так как при образовании соли диметиланилин приобретает положительный заряд, препятствующий электрофильному замещению водорода на нитрогруппу:

$$C_6H_5N(CH_3)_2 + H_2SO_4 \rightleftharpoons [C_6H_5N(CH_3)_2H]^+HSO_4^-$$

Доказательством этого служит вступление нитрогрупп в орто- и пара-положения, в то время как группа $[N(CH_3)_2H]^+$ ориентирует в мета-положение.

Сокращение окислительных процессов в данном случае обусловливается снижением концентрации диметиланилина за счет превращения его в соль.

Теоретически для получения сульфата диметиланилина необходимо на 1 вес. ч. диметиланилина 0,8 вес. ч. H_2SO_4, практически же берут 8 вес. ч. серной кислоты в виде 93—94%-ного купоросного масла. Большой избыток серной кислоты обеспечивает быстрое установление равновесия при превращении диметиланилина в соль и растворение последней в избытке кислоты. Избыток кислоты идет на укрепление кислотной смеси при нитровании. Снижение количества или концентрации серной кислоты может привести, с одной стороны, к неполной нейтрализации (что, в свою очередь, может вызвать вспышку при сливе соли в меланж) и, с другой стороны, к получению слабой кислотной смеси, из-за чего возможно преждевременное окисление, вспенивание нитромассы и снижение качества тетрила.

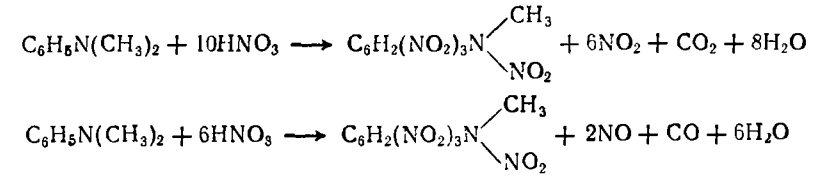
Процесс нейтрализации проводят при 35—40 °С. Повышение температуры может вызвать частичное осмоление диметиланилина, а также образование сульфокислоты, при нитровании которой получаются нестойкие побочные продукты и уменьшается выход тетрила.

Получение сульфата диметиланилина — весьма ответственная операция, от качества которой в значительной степени зависит выход тетрила и безопасное ведение процесса.

Нитровать диметиланилинсульфат можно концентрированной азотной кислотой или меланжем. Нитрование меланжем идет спокойнее, так как окислы азота находятся в виде нитрозилсерной кислоты. При нитровании же азотной кислотой содержащиеся в ней окислы азота могут вызывать осмоление диметиланилинсульфата.

При образовании тетрила из диметиланилинсульфата идут две реакции: нитрование и окисление. Окислению подвергается одна из метильных групп, на место которой должна встать нитрогруппа. Окисление метильной группы происходит за счет азотной кислоты, которая при этом восстанавливается до NO_2 и NO. В зависимости от степени восстановления азотной кислоты расход ее будет раз-

личным и реакция выразится двумя уравнениями:



$$C_6H_5N(CH_3)_2 + 10HNO_3 \longrightarrow C_6H_2(NO_2)_3N\begin{matrix}CH_3\\NO_2\end{matrix} + 6NO_2 + CO_2 + 8H_2O$$

$$C_6H_5N(CH_3)_2 + 6HNO_3 \longrightarrow C_6H_2(NO_2)_3N\begin{matrix}CH_3\\NO_2\end{matrix} + 2NO + CO + 6H_2O$$

При реакции по первому уравнению на 1 вес. ч. диметиланилина необходимо 5,2 вес. ч. азотной кислоты. На практике берут именно это соотношение компонентов. Остаток азотной кислоты в отработанной кислоте (до 8%) указывает на то, что реакция идет частично также и по второму уравнению.

Реакция идет со свободным диметиланилином, находящимся в равновесии с его сернокислой солью. Вследствие малой концентрации диметиланилина скорость взаимодействия относительно низка, поэтому нитрование превалирует над окислением.

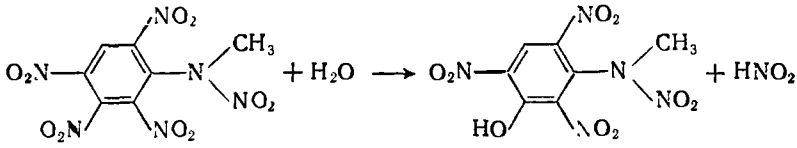
К концу нитрования кислотная смесь разбавляется реакционной водой, и окислительное действие усиливается, начинается окисление метильной группы до карбоксильной с последующим отщеплением CO_2

Диметиланилин, несмотря на низкую концентрацию в растворе его сульфата, все же довольно легко окисляется и осмоляется, поэтому нитрование его должно производиться с большой осторожностью. Нитрование ведут, приливая раствор сульфата диметиланилина к меланжу, находящемуся в нитраторе. При обратном порядке слива возможны сильные окислительные процессы и воспламенение продукта.

Нитрование проводят в определенном интервале температур (50—60 °С), отклонение от которого влечет за собой резкое изменение процесса. Снижение температуры начала нитрования замедляет окисление метильной группы и поэтому даже увеличение времени не позволяет получить хороший выход и качество тетрила. Кроме того, при низкой температуре, вследствие низкой скорости взаимодействия, происходит скапливание в аппарате непрореагировавшего продукта, что представляет большую опасность. Проведение же нитрования при более высокой температуре вызывает более глубокое окисление, чем требуется для получения тетрила, и влечет за собой понижение выхода и качества последнего. Тетрил, полученный при пониженной температуре, имеет более темный цвет, обусловленный частичным осмолением.

Температура 150 °С является критической, так как при ней происходит вспышка реакционной массы. С точки зрения безопасности, нитрование лучше вести при 60 °С, в этих условиях основная масса компонентов успевает прореагировать во время их слива и в случае прекращения перемешивания или охлаждения разогрев массы за счет продолжающейся реакции будет небольшим. Урбанский [16] считает, что нитрование при очень хорошем перемешивании лучше вести при 68—72 °С.

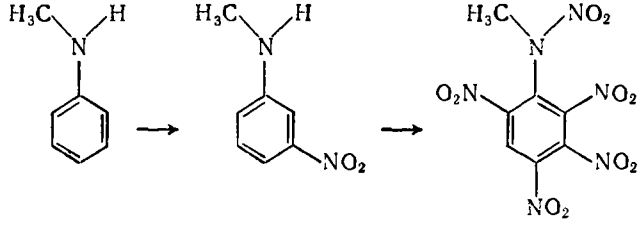
Основная примесь тетрила — тетранитрофенил-*N*-метилнитрамин (*м*-нитротетрил) [17]. В нем нитрогруппа, стоящая в мета-положении, при кипячении с водой легко замещается гидроксилом и образуется соответствующий фенол:



Благодаря наличию трех нитрогрупп в ядре атом водорода гидроксила имеет резко выраженный кислотный характер, в связи с чем этот фенол обладает свойствами сильной органической кислоты и сообщает остаточную кислотность тетрилу, легко взаимодействует со щелочами, карбонатами и окислами металлов, образуя феноляты.

Увеличению выхода *м*-нитротетрила способствует применение низкосортного диметиланилина, содержащего до 0,3% монометиланилина, а также применение кислотной смеси повышенной крепости или увеличение в ней количества серной кислоты [16], так как при этих условиях происходит нитрование сульфата диметиланилина [мета-ориентирующее действие группы $N(CH_3)_2\ H_2SO_4$]

Образование *м*-нитротетрила, по Ромбургу [15, 16], идет через мононитрометиланилин.



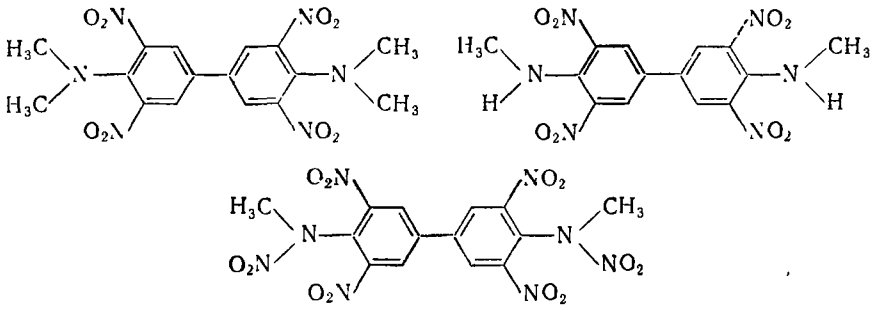
м-Нитротетрил снижает стойкость тетрила, он в значительной степени влияет на цвет тетрила, придавая ему в определенных условиях интенсивную зеленую окраску.

Снизить выход *м*-нитротетрила удается применением высококачественного диметиланилина и менее концентрированной серно-азотной кислотной смеси [18]. Однако последнее приводит к увеличению содержания в тетриле продуктов неполного нитрования, а следовательно, к снижению качества и выхода основного продукта.

Богдал и Смоленский [19] показали, что *м*-нитротетрил образуется при использовании для нитрования концентрированных серно-азотных кислотных смесей. Если в этих смесях содержание воды достигает 20—25%, то выход *м*-нитротетрила уменьшается с 39 до 1%. Выходу *м*-нитротетрила способствует понижение температуры нитрования; так, при 0 °С выход составляет 30%, а при 65 °С — 11%.

Нитрование диметиланилина разбавленными серно-азотными кислотными смесями приводит к образованию продуктов окисле-

ния и бензидиновых производных типа:



Эти вещества растворимы в бензоле и легко удаляются при перекристаллизации тетрила [19, 20]. Образование бензидиновых производных происходит при обработке диметиланилина серной кислотой [21], после чего их нитруют.

Урбанский и Семенчук [13] разработали способ нитрования диметиланилина до тетрила 65%-ной азотной кислотой. Безопасность процесса обеспечивается применением большого избытка кислоты (40 вес. ч. на 1 вес. ч. диметиланилина). Диметиланилин растворяют в азотной кислоте при 70 °С и постепенно поднимают температуру раствора до 80 °С. Нитромассу выдерживают при 90 °С, затем охлаждают, при этом выделяются кристаллы тетрила Выход продукта составляет 78% от теоретического Процесс может быть проведен в две стадии, вначале диметиланилин растворяют в 15 вес. ч. 63%-ной азотной кислоты, а затем добавляют 10 вес ч 95%-ной азотной кислоты Выход продукта в этом варианте выше и составляет 83% от теоретического, а полученный продукт отличается высокой степенью чистоты: температура его плавления 129,5 °С.

Урбанский [16] рекомендует использовать этот метод для непрерывного процесса, проводя его в серии нитраторов, что сделает процесс наиболее безопасным Температуру в нитраторах постепенно повышают от 5 °С до 90 °С. Полученный продукт не содержит *м*-нитротетрила, получающегося в обычном методе из мета ориентирующего сульфата диметиланилина

По другому варианту этого метода [22] нитрование проводится в среде инертного к азотной кислоте растворителя (дихлорэтана, хлороформа, четыреххлористого углерода) Разбавление азотной кислоты растворителем снижает скорость ее взаимодействия с диметиланилином и делает процесс еще менее опасным и легко управляемым

Рекомендуется [23] проводить нитрование диметиланилина до тетрила концентрированной азотной кислотой, применяя ее в количестве, обеспечивающем остаточную концентрацию 70—80% HNO_3 В работе [24] приведены оптимальные условия этого процесса

Получение тетрила из монометиланилина

Монометиланилин получают пропусканием спиртового раствора анилина, содержащего PCl_3, через систему автоклавов [25] или действием на хлорбензол водного раствора метиламина в присутствии соединений меди [26]

Монометиланилин — прозрачная жидкость от желтого до коричневого цвета, кипящая при 195,5 °С, температура затвердевания его —57 °С, плотность $\rho_4^{20} = 0{,}989$.

Монометиланилин по химическим свойствам весьма сходен с диметиланилином, однако монометиланилин несколько более реакционноспособен: он легче окисляется и осмоляется при взаимодействии с азотной кислотой.

При нитровании монометиланилина слабой азотной кислотой (на 1 вес. ч монометиланилина 10 вес. ч. 50%-ной HNO_3) Мертенс получил динитрометиланилин.

Деверль [18] разработал двухстадийный способ нитрования монометиланилина до тетрила. При этом протекают следующие реакции:

$$C_6H_5NHCH_3 + 2HNO_3 \longrightarrow C_6H_3(NO_2)_2NHCH_3 + 2H_2O$$

$$C_6H_3(NO_2)_2NHCH_3 + 2HNO_3 \longrightarrow C_6H_2(NO_2)_3N(NO_2)CH_3 + 2H_2O$$

Как видно из приведенных уравнений, при нитровании монометиланилина не приходится затрачивать азотной кислоты на окисление метильной группы и поэтому расход ее должен быть значительно ниже, чем при нитровании диметиланилина; это делает процесс безусловно целесообразным. Способ, однако, не нашел практического применения, по-видимому, вследствие сложности работы со слабой азотной кислотой.

Нитрование же монометиланилина через сульфат, как это делается при получении тетрила из диметиланилина, может привести к образованию значительного количества *м*-нитротетрила.

Ниже дана температура плавления (°С) нитропроизводных монометиланилина:

2-Нитрометиланилин (красные кристаллы с фиолетовым оттенком)	31—35
3-Нитрометиланилин (желто-красные кристаллы)	65—66
4-Нитрометиланилин (желто-коричневые кристаллы с фиолетовым оттенком)	150—151
Динитрометиланилин (каиареечио-желтые кристаллы):	
2,4-	176,7
2,5-	161,0
2,6-	106,0

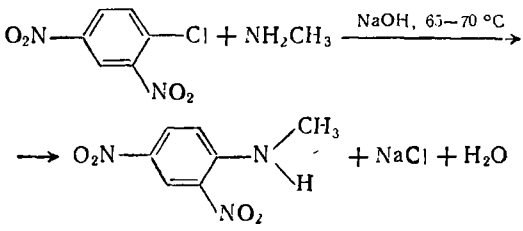
При нитровании монометиланилина до тетрила выделяется тепло [16]: метиланилина до 4-нитрометиланилина — 36,4 ккал/моль, 4-нитрометиланилина до 2,4-динитрометиланилина — 25,2 ккал/моль, 2,4-динитрометиланилина до 2,4,6-тринитрометиланилина — 11,9 ккал/моль, 2,4,6-тринитрометиланилина до тетрила — 1,0 ккал/моль.

Получение тетрила из хлорбензола и метиламина

Синтез тетрила из хлорбензола протекает в несколько стадий: получение динитрохлорбензола

$$C_6H_5Cl + 2HNO_3 \longrightarrow C_6H_3(NO_2)_2Cl + 2H_2O$$

получение динитрометиланилина (т. пл. 176,7 °С)

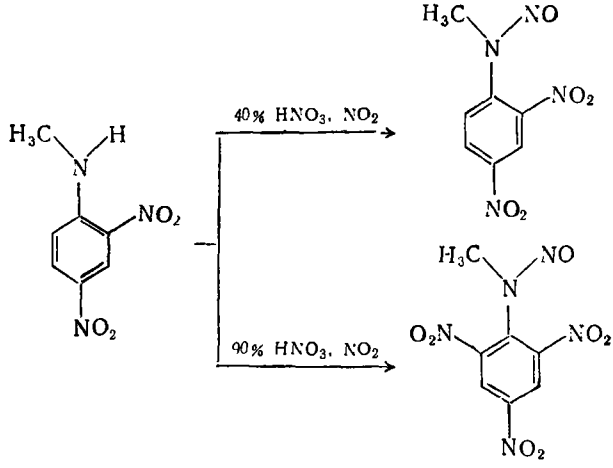


Реакция замены хлора на алкиламиногруппу может быть также проведена в органических растворителях с применением меди в качестве катализатора [28]

Нитрование динитрометиланилина кислотной смесью, содержащей 16—17% воды, при 30—40 °С дает тетрил с 95%-ным выходом и температурой плавления 128,1—128,4 °С [29].

Согласно Лангу [9, 24] динитрометиланилин нитруется до тетрила азотной кислотой с концентрацией более 70%.

В присутствии двуокиси азота в зависимости от концентрации азотной кислоты или образуется только *N*-нитрозопроизводное, или идет также нитрование ароматического ядра:



Изомер 2,6-динитрометиланилин нитруется значительно труднее изомера 2,4- и требует применения 95%-ной азотной кислоты [24]

В работе [30] изучена кинетика и механизм нитрования 2,4-динитрометиланилина и 2,4,6-тринитрометиланилина до тетрила

Этот метод является менее опасным, чем получение из диметиланилина. Преимущество его состоит также в том, что динитрохлорбензол является одновременно полупродуктом для производства красителей. Второй исходный продукт — метиламин, при обычных условиях газ, применяется обычно лишь в виде соли (солянокислой) либо в виде раствора в воде (растворимость его в воде при 40 °С составляет 42,5%, в эфире же растворимость практически неограничена).

Плотность метиламина $\rho_4^{-10,8} = 0{,}699$, температура плавления —92,5 °С, температура кипения —6,5 °С. Метиламин получается взаимодействием формальдегида с хлоридом аммония [20, 63].

Тепловой эффект процесса нитрования следующий [31]: метиланилин в *п*-нитрометиланилин — 36,4 ккал/моль; *п*-нитрометиланилин в 2,4-динитрометиланилин — 25,2 ккал/моль; 2,4-динитрометиланилин в тетрил — 1,0 ккал/моль.

Свойства тетрила

Тетрил представляет собой кристаллическое вещество белого цвета. Технический продукт имеет светло-желтый цвет. Плотность тетрила 1,73 г/см³, гравиметрическая плотность 0,9—1 г/см³ Тетрил легко прессуется до плотности 1,60—1,63 г/см³ (при $p = 2000$ кгс/см² до 1,71 г/см³).

Температура плавления тетрила 129,45 °С (с разложением), температура затвердевания химически чистого тетрила 128,5 °С, а технического 127,7 °С. Удельная теплоемкость тетрила при 20 °С—0,218 [32, 33] и 0,225 [34] кал/(г·°С). Теплота плавления его 20,6 кал/г.

Таблица 35

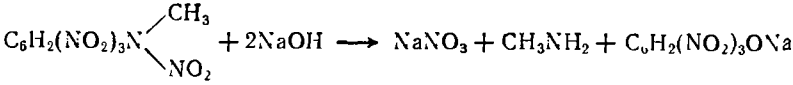
Растворимость тетрила (г/100 мл растворителя) в различных растворителях [33, 35]

Температура, °С	Вода	Бензол	Ацетон	Дихлорэтан	Спирт 95%	Четыреххлористый углерод	Эфир	Сероуглерод
0	0,005	3,45	—	1,5	0,32	0,007	0,188	0,009
17	0,007	—	—	—	0,49	0,020	—	0,017
20	0,008	9,99	45,82	3,8	0,56	0,25	0,418	0,021
30	0,008	—	—	—	0,76	0,039	0,493	0,029
40	0,011	—	—	7,7	1,12	0,058	—	0,056
45	0,014	—	—	—	1,38	0,073	—	0,094
50	0,019	—	111,85	—	1,72	0,095	—	—
60	0,035	—	—	18,8	2,64	0,154	—	—
70	0,053	21,86	—	—	4,23	0,241	—	—
75	0,066	—	—	—	5,33	0,297	—	—
80	0,081	42,43	—	64,5	—	—	—	—
100	0,184	—	—	—	—	—	—	—

Тетрил негигроскопичен, очень плохо растворяется в воде (0,019% при 50 °С и 0,184% при 100 °С), он легко образует пересыщенные растворы в бензоле вследствие возникновения сольватов (табл. 35) [36].

Тетрил — вещество нейтральное, на металлы не действует, но реагирует со щелочами и карбонатами натрия и калия. При нагревании тетрила с разбавленными растворами щелочей получаются

пикраты [2, 14, 37, 38]:

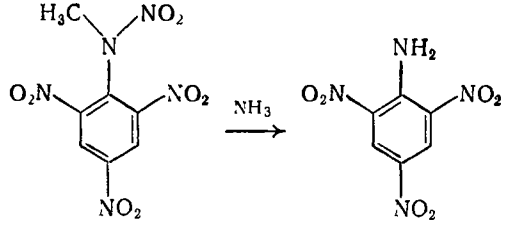


При длительном нагревании с водой тетрил медленно разлагается с образованием пикриновой кислоты [39, 40].

Примесь до 10% пикрата натрия практически не изменяет чувствительности тетрила к удару, а лишь понижает температуру плавления на 0,6 °С. На этом основании во Франции для ускорения отмывки тетрила от кислот применяли соду [41].

Со спиртовыми растворами алкоголятов тетрил в толуольном растворе образует металлические производные, подобные металлическим производным тротила. Металлические производные тетрила — вещества кармино-красного цвета с температурой вспышки 93—115 °С. По чувствительности к удару они подобны гремучей ртути.

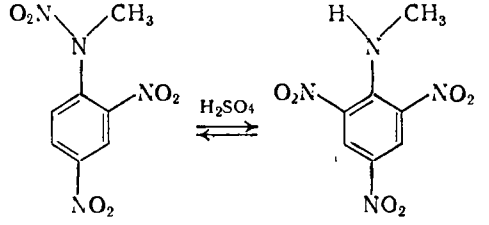
При пропускании на холоду газообразного аммиака в спиртовый или ацетоновый раствор тетрила раствор окрашивается в темно-красный цвет. Нагревание вызывает постепенное исчезновение красной окраски и выделение пикрамида [2, 42]:



Серная кислота в присутствии металлической ртути нацело выделяет из тетрила один атом азота в виде окиси азота.

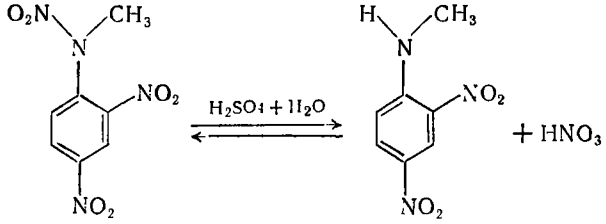
Реакция взаимодействия тетрила с серной кислотой, приводящая к образованию тринитрофенилметилсульфамина, протекает и в отсутствие ртути [9, 43], но она, по видимому, обратима и сильно сдвинута влево. В присутствии ртути, когда HNO_3, вступая с ней во взаимодействие, будет выходить из сферы реакции, равновесие сдвинется вправо.

Известно, что при действии на динитрофенилметилнитрамин концентрированной серной кислоты (в отсутствие азотной кислоты) происходит перегруппировка нитрогруппы, в результате которой образуется тринитрофенилметиламин по схеме:



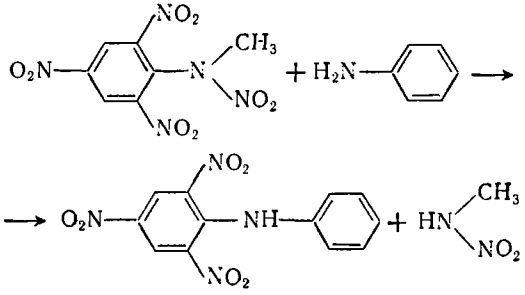
Действие слабой (до 70%) серной кислоты указанной перегруппировки не вызывает, при этом происходит лишь вытеснение нитрогруппы из боковой цепи

с образованием динитрофенилметиламина:

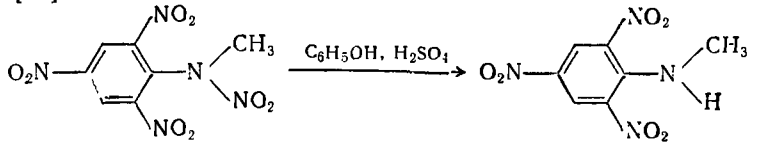


В тетриле все орто- и пара-положения в ядре отиосительно аминогруппы заняты, поэтому не только слабая, но и коицеитрированная серная кислота вызывает не перегруппировку, а вытеснение нитрогруппы, стоящей у азота

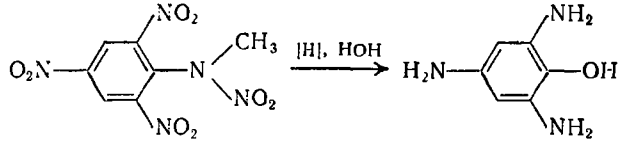
Тетрил в растворе бензола легко взаимодействует с анилином, давая 2,4,6-тринитродифениламин (т. пл. 179,5—180 °С):



При нагревании с фенолом тетрил дает тринитрофенилметиламии [15]:



Смесь олова и соляной кислоты восстанавливает и гидролизует тетрил с образованием 2,4,6-триаминофенола:



Сульфид натрия восстанавливает тетрил до продуктов распада ароматического ядра.

Тетрил образует аддитивные соединения с фенантреном и нафталином (т. пл. 86,8 °С) [44]. С 2 моль тротила дает аддитивное соединение, имеющее температуру плавления 61,1 °С [45, 46], 68 °С — по Ринкенбаху [47].

Образует эвтектические смеси с 76,5% тринитро-*м*-ксилола (т. пл. 118,8 °С) и с 29,5% тринитроанизола (т. пл. 22,8 °С) [45]. Тетрил более ядовит, чем тротил, поэтому при работе с ним следует соблюдать особую осторожность [48—50].

Стойкость тетрила несколько ниже, чем у тротила и других нитросоединений, но все же достаточна для долговременного хранения его в обычных условиях [39].

Теплота сгорания тетрила 854,3 ккал/моль, вычисленная теплота образования 7,5 [31] и 23,7 ккал/моль [51] Теплопроводность тетрила при 25 °С 0,00088 ккал/(м·ч·°С) [52].

Чувствительность тетрила к удару выше, чем у тротила и пикриновой кислоты; тетрил дает взрывы при падении груза 2 кгс с высоты 40 см. Температура вспышки его 106 °С. Взрывчатые характеристики тетрила:

Теплота взрыва, ккал/моль	1100
Объем газообразных продуктов взрыва, л/кг	765
Работоспособность в бомбе Трауцля, мл	340
Бризантность по Гессу, мм	19
Скорость детонации ($\rho = 1{,}63$), м/сек	7500
Предельный инициирующий заряд (для прессованного тетрила) [59], г	
гремучая ртуть	0,29
азид свинца	0,03

Описана зависимость скорости детонации от плотности [53—58]. Тетрил более восприимчив к детонации, чем тротил.

Тетрил применяют главным образом для приготовления детонаторов, вторичных зарядов комбинированных капсюлей-детонаторов и детонирующих шнуров. В отдельных случаях тетрил используют в качестве разрывного заряда в малокалиберных снарядах, иногда во флегматизированном виде.

Технология производства

Получение тетрила из диметиланилина

Технологический процесс получения тетрила из диметиланилина состоит из следующих стадий:

1) получение сульфата диметиланилина;
2) нитрование сульфата диметиланилина;
3) очистка тетрила, состоящая из промывки и перекристаллизации;
4) регенерация маточных растворителей;
5) сушка тетрила.

Схема получения тетрила показана на рис. 87 [16, 60].

Получение сульфата диметиланилина. Диметиланилин в течение 50—60 мин сливают при 35—45 °С в нейтрализатор, куда предварительно заливают купоросное масло. По окончании слива дают выдержку 15 мин при 45—50 °С, затем отбирают пробу на анализ.

Состав раствора сульфата диметиланилина (%):

H_2SO_4, моногидрат	83,0—83,8
Сульфат диметиланилина	10,4—10,5
Вода	5,8—7,1

Нитрование сульфата диметиланилина. Сернокислый раствор сульфата диметиланилина медленно приливают в нитратор *7*, заполненный меланжем, подогретым до 40—45 °С. Скорость слива должна обеспечить подъем температуры за первые 5 мин до 50 °С и за последующее время (1—1,5 ч) до 60 °С. Температура нитросмеси регулируется скоростью слива и охлаждением.

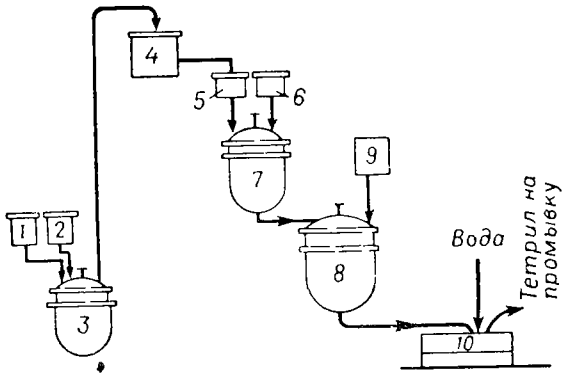


Рис. 87. Схема получения тетрила [60]

1—мерник купоросного масла, *2*—мерник диметиланилина (ДМА); *3*—нейтрализатор; *4*—сборник сульфата ДМА; *5*—мерник; *6*—мерник меланжа; *7*—нитратор; *8*—разбавитель, *9*—бак для воды, *10*—фильтр воронка

Во второй половине прилива сульфата образуется пена вследствие обильного выделения газообразных продуктов окисления. В случае особенно обильного выделения пены необходимо прекратить подачу соли и вести тщательное наблюдение за температурой, не допуская ее подъема выше нормы. Иногда при сильном вспенивании полезно добавить немного меланжа, что снизит вязкость массы и облегчит удаление газов.

По окончании нитрования содержимое нитратора сливают в разбавитель, наполовину заполненный водой Разбавление ведут при интенсивном перемешивании и температуре не выше 50 °С. Разбавленную нитромассу спускают на фильтр-воронку, где тетрил отжимают от отработанной кислоты и промывают холодной водой. После промывки тетрил содержит 0,5—1,0% остаточной кислоты, в то время как тетрил, идущий на перекристаллизацию, должен содержать в случае перекристаллизации из бензола не выше 0,15, а из ацетона — не выше 0,11% кислоты. Нужная кислотность может быть достигнута увеличением числа промывок холодной водой до 6—7, однако тетрил после этого имеет низкую температуру затвер-

девания, поэтому его несколько раз обрабатывают кипящей водой в чанах.

При одной и той же кислотности температура затвердевания тетрила, в зависимости от способа промывки, получается резко различной. Среднее повышение температуры затвердевания после кипячения составляет 1,4 °С (с 126,0 до 127,4 °С). В процессе промывки тетрила горячей водой и кипячения удаляются не только минеральные кислоты, но и кислые органические примеси, которые снижают температуру затвердевания тетрила. Тетрил, промытый только холодной водой, нельзя перекристаллизовывать, так как при этом растворитель быстро насыщается примесями и требует частой замены.

Для ускорения отмывки тетрила от кислот и других примесей на некоторых заводах США используют варку в разбавленных растворах соды.

В техническом тетриле после водной промывки содержатся следующие примеси: динитромонометиланилин, *м*-нитротетрил, продукты осмоления диметиланилина, а также монометиланилина (всегда присутствующего в техническом диметиланилине), неорганические кислоты, минеральные соли и механические примеси, вносимые в тетрил с кислотами и промывной водой, продукты гидролиза тетрила и *м*-нитротетрила. Продукты низших ступеней нитрования диметиланилина и продукты осмоления понижают восприимчивость тетрила к детонации и бризантность его.

Продукты высших ступеней нитрования обусловливают пониженную химическую стойкость тетрила (некристаллизованный тетрил выдерживает пробу Абеля лишь несколько минут, тогда как тетрил, перекристаллизованный из растворителя, выдерживает эту пробу десятки минут).

Из большого числа растворителей, в которых тетрил растворим в большей или меньшей степени, практическое значение имеют лишь ацетон, бензол, дихлорэтан и азотная кислота. Лучшим растворителем является ацетон. Кристаллизованный из ацетона тетрил имеет высокую температуру затвердевания и образует кристаллы игольчатой формы, обладающие хорошей сыпучестью и представляющие поэтому особые удобства при снаряжении капсюлей-детонаторов. Форма и размеры кристаллов имеют большое значение и при получении наиболее высокой плотности при прессовании. Так, согласно Дэвису [35], смесь из мелких и крупных кристаллов прессуется легче, чем однородные кристаллы. Подобные смеси можно получить, смешивая различные партии тетрила или выливая раствор тетрила (в ацетоне) в воду [61]. Лучшую форму кристаллов, удобных для прессования, дает тетрил при перекристаллизации его из дихлорэтана [62].

В результате кристаллизации из бензола получается тетрил с несколько пониженной температурой затвердевания. Продукт получается в виде мелких кристаллов и обладает плохой сыпучестью,

что затрудняет применение его для снаряжения. Однако этот способ позволяет проводить промывку тетрила в виде его раствора, поэтому он получил применение в промышленности [16].

Описана очистка тетрила азотной кислотой [18]. Показана хорошая растворимость тетрила в азотной кислоте и пригодность ее для целей кристаллизации тетрила. Существенный недостаток метода — трудность последующей отмывки тетрила от азотной кислоты.

Особенностью кристаллизации тетрила из ацетона является невозможность проведения водной промывки раствора, вследствие чего удаление кислых примесей из раствора тетрила в ацетоне исключено. При многократном использовании маточного раствора кислотность как тетрила, так и растворителя резко увеличивается. Поэтому тщательность отжима маточного ацетона от кристаллизованного тетрила в этом случае имеет еще большее значение для качества готового продукта, чем при кристаллизации из бензола. Особенно велико влияние на кислотность тетрила остаточного неотжатого маточного ацетона.

Удаление кислых примесей из тетрила достигается тщательным отжимом маточного ацетона, а также применением спирта для промывки кристаллизованного тетрила.

Кристаллизация тетрила из ацетона проводится следующим образом. Тетрил предварительно высушивают до влажности не более 0,4% (в случае перекристаллизации влажного тетрила количество ацетона резко увеличивается). В растворитель загружают чистый ацетон (или маточный ацетон с добавкой чистого) и тетрил. На 1 вес. ч. чистого ацетона загружают 1 вес. ч. тетрила. При использовании маточного ацетона на 1 вес. ч. тетрила загружают 1,4 вес. ч. маточного ацетона.

По окончании загрузки содержимое растворителя при перемешивании нагревают до 57—62 °С и выдерживают в течение 20 мин, после чего раствор через фильтр перегоняют из растворителя в кристаллизатор. В кристаллизаторе раствор медленно, в течение 3—3,5 ч, при перемешивании охлаждают (до 15—20 °С), затем содержимое кристаллизатора передают на вакуум-воронку для отжима маточного растворителя. После тщательного удаления маточного ацетона кристаллизованный тетрил промывают на вакуум-воронке спиртом, отжимают от спирто-ацетоновой смеси и направляют на сушку.

Маточный раствор используют в процессе кристаллизации от 4 до 13 раз (в зависимости от природы растворителя) и после насыщения его примесями подвергают разгонке.

Регенерация маточных растворителей. Маточные растворители после многократного использования насыщаются примесями, от которых их отделяют разгонкой. Для этого в разгонный куб загружают маточный бензол и при перемешивании подогревают глухим паром до 50—60 °С. При этой температуре в куб подают острый

пар. Пары воды и бензола проходят через дефлегматор в холодильник, где конденсируются и собираются в приемник. Перегнанный бензол возвращают в цикл кристаллизации тетрила. Кубовые остатки охлаждают, спускают на вакуум-воронку, отжимают от воды и отправляют на сжигание.

Перед разгонкой маточного ацетона его разбавляют водой до концентрации 40—45%. Массу перемешивают 40 мин и спускают на вакуум-воронку.

Отжатый тетрил подвергают перекристаллизации. Отфильтрованный, разбавленный ацетон загружают в разгонный куб и подогревают глухим паром. Пары ацетона проходят дефлегматор и холодильник. В интервале от 62 до 70 °С отбирают первую фракцию, представляющую собой ацетон с концентрацией выше 92%. Этот ацетон используют вновь как растворитель при кристаллизации тетрила. В интервале от 70 до 90 °С отбирают вторую фракцию, представляющую собой ацетон с концентрацией 50—55%, который подвергают повторной разгонке. Кубовые остатки отжимают от воды и направляют на сжигание.

Сушка тетрила. Сушку кристаллизованного тетрила производят в сушилках стеллажного типа или в вакуум-шкафах.

Тетрил, кристаллизованный из бензола, сушат при 60—65 °С в течение 24—32 ч, а кристаллизованный из ацетона — при 75 °С в течение 14—18 ч. По окончании сушки тетрил просеивают через сито № 10, укупоривают и комплектуют в партии.

Тетрил должен удовлетворять следующим техническим требованиям [16]:

Внешний вид	Кристаллический порошок без механических примесей
Цвет	Светло-желтый *, однородный по всей массе
Температура затвердевания, °С, не менее	127,7
Содержание влаги и летучих веществ, %, не более	0,02
Содержание нерастворимых в ацетоне примесей, %, не более	0,1
Общая кислотность по H_2SO_4, %, не более	0,01

* Для тетрила, полученного при кристаллизации из бензола, допускается желтый цвет.

Согласно требованиям США [60] высший сорт тетрила должен иметь температуру плавления 128,5—129,1 °С и кислотность не более 0,08% (H_2SO_4).

Виды брака тетрила: а) по температуре затвердевания — исправляют промывкой на вакуум-воронке бензолом или ацетоном или перекристаллизацией; б) по кислотности — исправляют промывкой горячей дистиллированной водой на ваккум-воронке; в) по цвету — тетрил зеленого цвета исправить нельзя (и его сжигают).

Получение тетрила из хлорбензола и метиламина

Производство тетрила из хлорбензола и метиламина [16, 29, 36, 43, 51, 52] состоит из нескольких процессов: получение динитрохлорбензола, получение динитромонометиланилина, получение тетрила В Германии, где во время второй мировой войны использовали именно этот метод, первые два процесса осуществляли на заводах, производящих полупродукты для красителей, а последний процесс — нитрование динитромонометиланилина — на заводе взрывчатых веществ.

Получение динитрохлорбензола описано на стр. 317, получение метиламина — на стр. 442. Динитромонометиланилин получают конденсацией динитрохлорбензола с метиламином в водном растворе.

Реакцию конденсации проводят в присутствии едкой щелочи

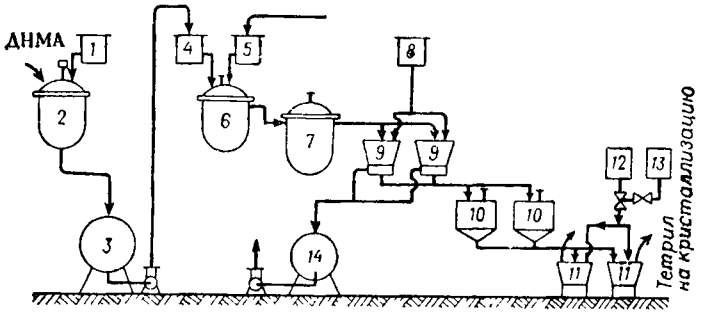


Рис. 88. Схема получения тетрила из динитромонометиланилина:
1 — мерник купоросного масла; *2, 10* — аппараты с мешалками, *3* — сборник сернокислого раствора ДНМА, *4* — мерник сернокислого раствора ДНМА; *5* — мерник кислотной смеси, *6* — основной нитратор, *7* — буферный нитратор; *8, 12* — бак для воды; *9, 11* — вакуум-воронки, *13* — бак для содового раствора; *14* — сборник отработанной кислоты.

при 65—70 °С (смешивают 25% водный раствор метиламина с 35% раствором NaOH). Полученный продукт с температурой затвердевания 170—172 °С и влажностью 10% отправляют на завод взрывчатых веществ для нитрования до тетрила.

Схема получения тетрила из динитромонометиланилина показана на рис. 88 Для безопасного нитрования динитромонометиланилина его растворяют в серной кислоте. С этой целью в аппарат с мешалкой *2* с 2,5-кратным количеством серной кислоты (96—98%-ная H_2SO_4) вводят динитромонометиланилин. Раствор динитрометиланилина в серной кислоте подают одновременно с нитросмесью в основной нитратор непрерывного действия *6*. Температуру в основном нитраторе поддерживают 40 °С, в буферном 20 °С.

Из буферного нитратора *7* реакционная смесь поступает поочередно на вакуум-воронки *9*. В центре вакуум-воронки имеется закрываемое сверху разгрузочное отверстие. Из наполненной вакуум-воронки при помощи вакуума отжимается отработанная кис-

лота, а через центральное отверстие тетрил смывают водой в один из двух аппаратов *10* с мешалками и коническим дном. Здесь осадок размешивают с водой и суспензию спускают на две вакуум-воронки *11*, где осадок отжимают от воды и промывают раствором соды, а затем водой.

Отработанная кислота содержит примерно 60% H_2SO_4 и 7% HNO_3. Сырой тетрил направляют на перекристаллизацию в другое здание (рис. 89).

В кристаллизатор *1*, изготовленный из нержавеющей стали, из бака *7* заливают 200 л воды, в бак *2* — 80—90 л ацетона, а в бак *3* (на находящуюся на дне его сетку) загружают сырой тетрил. Ацетон из бака *2* спускают в кристаллизатор (на воду) и подогревают до кипения. Пары ацетона направляют в холодильник *4*, из которого конденсат спускают в бак *3*, где ацетон растворяет тетрил, и раствор его стекает в кристаллизатор. После растворения всего тетрила, что происходит примерно за 3,5 ч, из холодильника ацетон направляют в бак *2* и нагревание продолжают до полной отгонки его из кристаллизатора. После этого содержимое последнего охлаждают до 20 °С. Отгонка и охлаждение продолжаются около 1,5—2 ч. Затем в кристаллизатор *1* добавляют немного соды и массу спускают на вакуум-воронку *5*, тетрил отфильтровывают. Отжатая вода из приемника передается в бак *7* и используется повторно. Отфильтрованный и промытый тетрил сушат при 70 °С в течение 15—18 ч.

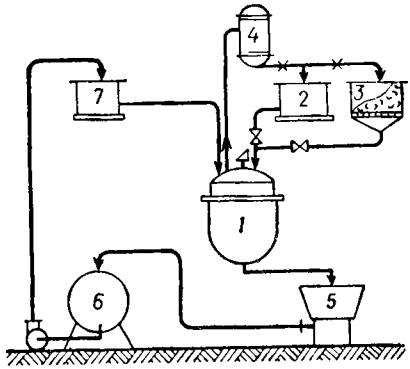


Рис. 89. Схема перекристаллизации тетрила из ацетона.

1—кристаллизатор; *2*—бак для ацетона; *3*—бак для тетрила, *4*—холодильник; *5*—вакуум воронка; *6*—приемник для воды; *7*—бак для воды.

Температура плавления продукта 129,5 °С.

Техника безопасности

Производство тетрила — опасный процесс. Нитрование сульфата диметиланилина сопровождается значительным тепловым эффектом. Температурный скачок вследствие прекращения перемешивания или охлаждения обычно заканчивается выбросом массы из нитратора и воспламенением ее. В случае снижения температуры скорость нитрования резко замедляется и создаются предпосылки для накопления непрореагировавшего продукта в нитраторе и последующего внезапного развития экзотермической реакции, которая часто заканчивается воспламенением массы.

Для предупреждения этих явлений нельзя ускорять слив компонентов в нитратор до скорости, вызывающей подъем температуры выше допустимой. Необходимо соблюдать правильное

соотношение между подаваемыми в нитратор компонентами. При подъеме температуры выше установленной по регламенту нужно немедленно прекратить слив и усилить охлаждение. Если этими мероприятиями не удается остановить подъем температуры, то следует немедленно спустить содержимое нитратора в аварийный чан, заранее заполненный водой.

Мастерская нитрования должна иметь хорошую производственную вентиляцию, так как при работе выделяется большое количество вредных газов (окислы азота, пары диметиланилина).

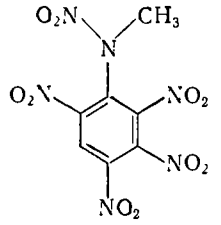
Неочищенный тетрил-сырец малостоек. Это, в частности, затрудняет проведение нитрования в аппаратуре непрерывного действия. Если при периодической работе нитратор, а также другие аппараты после проведения операции тщательно отмывают от продукта, то в непрерывно работающих аппаратах некоторая часть тетрила будет задерживаться значительное время на змеевиках, верхней части внутренней поверхности нитратора, крышке и др. С течением времени этот продукт будет разлагаться и может даже воспламениться. Для предотвращения этого приходится периодически останавливать непрерывно работающую систему для промывки и очистки всех аппаратов.

Процесс кристаллизации тетрила, особенно кристаллизация из ацетона, который легко воспламеняется и может образовывать с воздухом взрывчатые смеси, также опасен.

Перед ремонтом необходима тщательная очистка и промывка аппаратуры. В мастерской полностью должно быть исключено образование пламени, поэтому необходимо обеспечить надежную изоляцию проводов, двигатели вынести в другое помещение, а освещение целесообразно наружное.

АНАЛОГИ ТЕТРИЛА

2,3,4,6-Тетранитрофенил-N-метилнитрамин (м-нитротетрил)



Впервые получен Ромбургом в 1889 г. [64] растворением диметиланилина (1 вес. ч.) в купоросном масле (37 вес ч.) и последующим приливанием к охлажденному (до —2 °С) раствору смеси азотной кислоты (1,2 вес ч. 89,6%-ной HNO_3) и купоросного масла (6 вес. ч.) Температура во время слива должна быть —2 °С. В этих условиях образуется в основном *м-* и *п*-нитродиметиланилин. Большое количество (37-кратное) концентрированной серной кислоты способствует увеличению выхода мета изомера — моноинтродиметиланилина, из которого получается *м*-нитротетрил

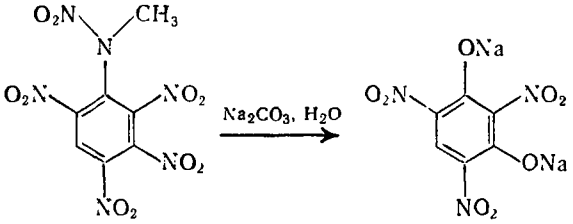
Полученный после выдержки раствор выливают в азотную кислоту (22,5 вес. ч. 89,6%-ной HNO_3) и выдерживают в течение недели. Образующийся

м-нитротетрил выкристаллизовывается, а получающийся одновременно тетрил остается в маточном растворе Выделившийся *м*-нитротетрил отделяют от раствора и подвергают водной промывке и сушке

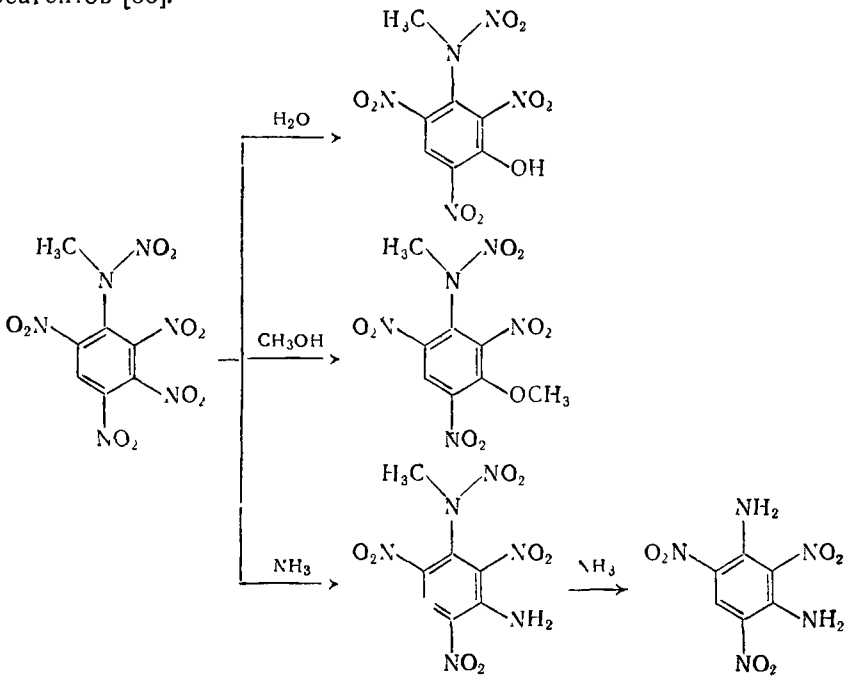
Как уже указывалось ранее, *м*-нитротетрил получается и при других условиях нитрования сульфата диметиланилина (условия получения тетрила) Однако основным источником его образования в последнем случае считают примесь монометиланилина в исходном диметиланилине В работе [65] исследован процесс получения *м*-нитротетрила из монометиланилина

м-Нитротетрил представляет собой белые с желтым оттенком кристаллы с температурой плавления 146 °С.

Нитрогруппа, стоящая в мета-положении, легко замещается при обработке водой на гидроксил. При обработке содой омыляется как нитрогруппа, стоящая в мета-положении, так и нитраминная группа, в результате чего получается двунатриевая соль стифниновой кислоты:

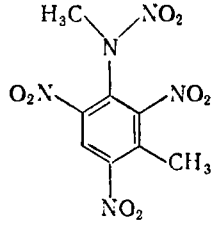


Аналогичные реакции происходят также при действии других реагентов [66]:

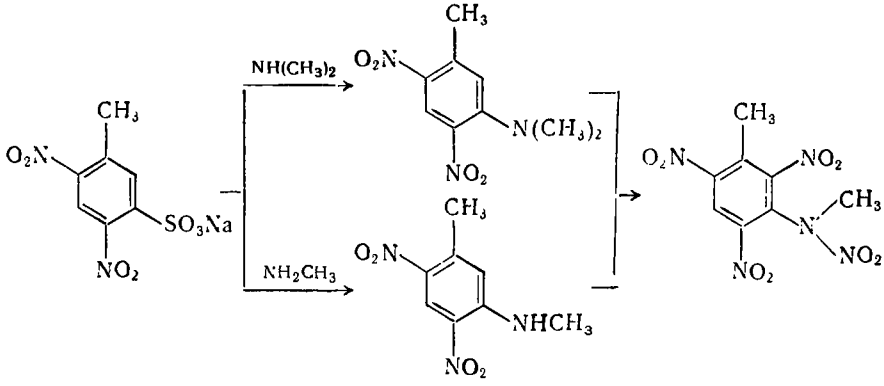


Продукт взаимодействия *м*-нитротетрила с водой — тринитрооксифенилметилнитрамин представляет собой бесцветное кристаллическое вещество с температурой плавления 187 °С. Оно хорошо растворимо в воде, спирте, бензоле и эфире. Наличие трех нитрогрупп в его ядре придает водородному атому гидроксильной группы кислотный характер. При взаимодействии с металлами тринитрооксифенилметилнитрамин образует соли. В частности, с железом он образует соль в виде кристаллического порошка темно-коричневого цвета, хорошо растворимую в воде, ацетоне, спирте и нерастворимую в бензоле, эфире, четыреххлористом углероде. При медленном нагревании кристаллы этой соли, не плавясь, обугливаются, при быстром — дают вспышку.

2,4,6-Тринитро-3-метилфенилметилнитрамин (*метилтетрил*)



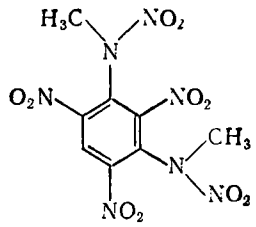
Метилтетрил представляет собой кристаллическое вещество с температурой плавления 101 °С. Впервые получен Ромбургом в 1876 г. [67] нитрованием диметил-*м*-толуидина. Дэвис [35] получил его из натриевой соли динитротолуолсульфокислоты:



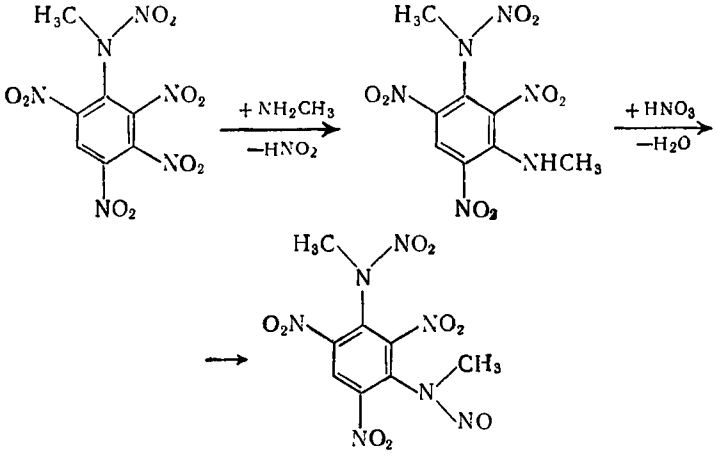
Аналогичный процесс разработан Урбанским [16].

Метилтетрил может быть получен также из отхода тротилового производства: сульфитных щелоков (см. раздел Производство тротила).

2,4,6-Тринитро-1,3-бис(метилнитрамино)бензол (дитетрил)

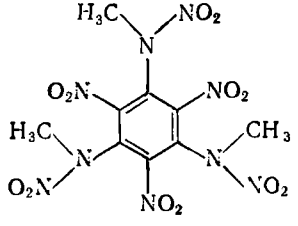


Дитетрил представляет собой кристаллическое вещество с температурой плавления 206 °С. Получен впервые Ромбургом в 1887 г. [17] нитрованием *N,N'*-диметил-*м*-фенилендиамина. Известен и более удобный метод получения дитетрила из тетранитрофенилметилнитрамина:



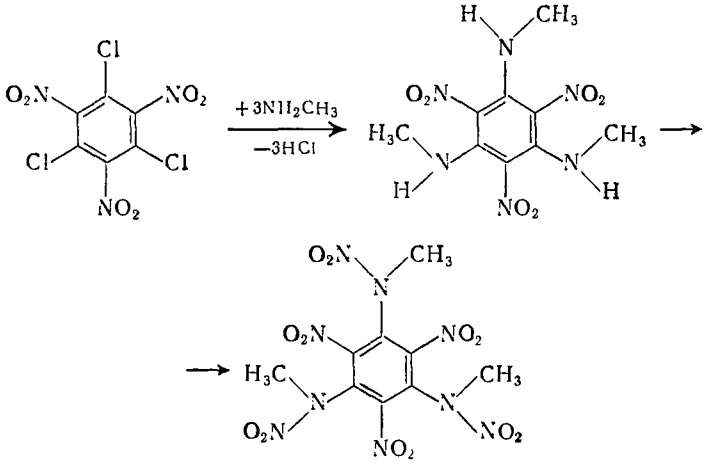
По взрывчатым свойствам это вещество практически равно тетрилу, однако оно более чувствительно к механическим воздействиям: взрывается при падении груза 2 кгс с высоты 21—26 см (для тетрила 49—51 см) [16]. Температура вспышки 214 °С.

2,4,6-Тринитро-1,3,5-трис(метилнитрамино)бензол (тритетрил)



Тритетрил представляет собой кристаллическое вещество с температурой плавления 280 °С (с разложением). Впервые его

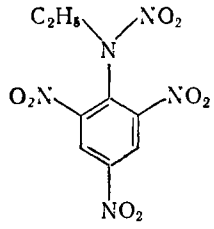
получил Бланксма в 1908 г. [68] нитрованием 2,4,6-тринитро-1,3,5-триметиламинобензола. Урбанский [69] в 1937 г. предложил способ получения тритетрила, исходя из тринитротрихлорбензола:



Он же определил взрывчатые свойства этого продукта и показал, что тритетрил подобен тетрилу.

Таким образом, несмотря на то, что в молекуле этого вещества, по сравнению с тетрилом, вместо четырех имеется шесть нитрогрупп, повышение взрывчатых свойств не наблюдается.

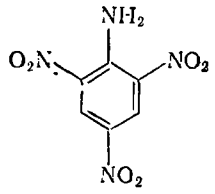
2,4,6-Тринитрофенилэтилнитрамин (*этилтетрил*)



Это кристаллическое вещество с температурой плавления 96 °С. Впервые он получен Ромбургом в 1883 г. [67] нитрованием этиланилина. По свойствам продукт близок к тетрилу (взрывчатые характеристики его несколько ниже). Медард [70] показал, что фугасное действие этилтетрила в 1,04 раза больше, чем пикриновой кислоты.

Этилтетрил может быть получен конденсацией динитрохлорбензола с моноэтиламином и последующим нитрованием полученного динитросоединения серно-азотной кислотной смесью (50—60% H_2SO_4 и 40—50% HNO_3 при 40—50 °С) [71].

2,4,6-Тринитроанилин (пикрамид)



2,4,6-Тринитроанилин представляет собой кристаллическое вещество желтого цвета с температурой плавления 192—195 °С. Теплота образования его 20,07 ккал/моль.

Для получения тринитроанилина исходят из *о-* или *п*-нитроанилина, который растворяют в 10 вес ч. 95%-ной серной кислоты и затем нитруют смесью, состоящей из 1,5 вес ч калийной селитры и 10 вес ч 95%-ной серной кислоты. Нитрование ведут при 0—5 °С По окончании слива массу оставляют до следующего дня и затем при 0 °С добавляют к ней 4,5 л насыщенного раствора поваренной соли Пикрамид выделяется в виде мелких кристаллов. Его отжимают и промывают водой Выход составляет ~80% от теоретического. Пониженный выход объясняется частичным гидролизом продукта, при котором образуются аммиак и пикриновая кислота, сравнительно легко растворимая в воде

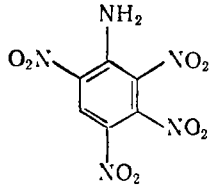
$$C_6H_2(NO_2)_3NH_2 + H_2O \longrightarrow C_6H_2(NO_2)_3OH + NH_3$$

Пикрамид может быть получен и из анилина предварительным переводом его в ацетанилид $C_6H_5NHCOCH_3$, при нитровании которого не получается метанитропроизводного, как при нитровании анилина, находящегося в растворе серной кислоты

Взрывчатые характеристики пикрамида: объем газообразных продуктов взрыва 724 л/кг, теплота взрыва 990 кал/кг, расширение в бомбе Трауцля 296 мл.

Тринитроанилин по взрывчатым свойствам близок к тринитроанизолу, но значительно уступает тетрилу [72]. Практического применения в настоящее время пикрамид не имеет.

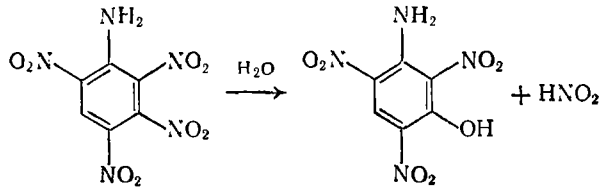
2,3,4,6-Тетранитроанилин.



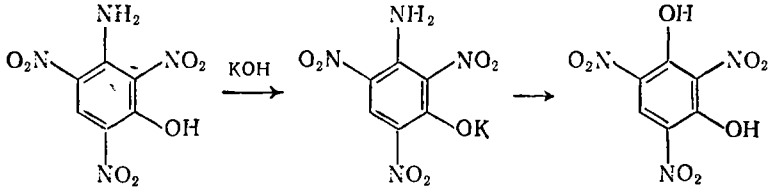
Это желтый кристаллический продукт, плавящийся с разложением при 217—220 °С. Плотность его 1,867; прессованием достигается плотность 1,68. Тетранитроанилин нерастворим в воде и плохо растворим в обычных растворителях, может быть перекристаллизован из нитроксилола.

Вода при обыкновенной температуре почти не взаимодействует с тетранитроанилином, при 50 °С реакция идет с заметной

скоростью, а при кипячении весьма энергично происходит превращение его в тринитроаминофенол:



При нагревании с этиловым спиртом образуется тринитроаминофенетол. Нитрогруппа, стоящая в мета-положении, мгновенно и полностью удаляется при обыкновенной температуре в водно-ацетоновом растворе ацетата натрия, при этом образуется также тринитроаминофенол. При действии КОН на тринитроаминофенол образуется тринитрорезорцин:



Стойкость тетранитроанилина удовлетворительная, он выдерживает пробу Абеля при 71 °С в течение 1 ч. Тетранитроанилин, изготовленный во время первой мировой войны, через 9 лет хранения стал непригодным для использования и опасным для дальнейшего хранения.

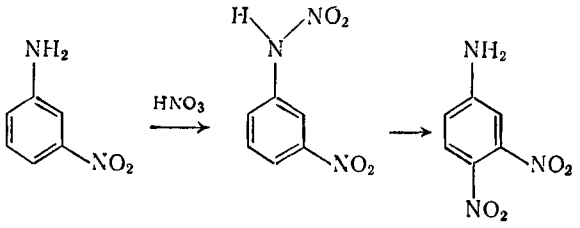
Температура вспышки его 222—223 °С. Чувствительность к удару значительно меньше, чем у тетрила. Расширение в бомбе Трауцля 430 мл, т. е. на 10—15% выше, чем у тетрила.

По мнению автора работы [41], подробно изучавшего свойства тетранитроанилина, последний может быть заменителем тетрила. В США во время первой мировой войны был построен завод для производства тетранитроанилина, предназначавшегося для снаряжения детонаторов; в небольших количествах тетранитроанилин производился в США и в период второй мировой войны.

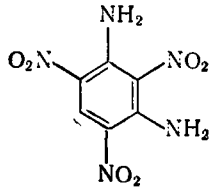
Тетранитроанилин получают из *м*-нитроанилина Растворяют 1 вес ч его в смеси, состоящей из 3 вес. ч. KNO_3 и 36 вес. ч. купоросного масла, при 68—70 °С После смешения компонентов массу выдерживают при 100 °С Затем по окончании реакции массу охлаждают до 20 °С и продукт отфильтровывают Выход составляет 70% от теоретического

Солонина проводил нитрование азотной кислотой, предварительно растворяя *м*-нитроанилин в купоросном масле Аналогичный способ предложен в патенте США [73].

Нитрование м-нитроанилина кислотной смесью проходит через стадию образования нитрофенил-*N*-нитрамина, который затем перегруппировывается в динитроанилин [74]



1,3-Диамино-2,4,6-тринитробензол



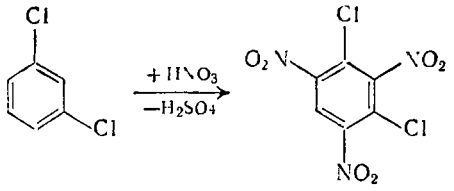
1,3-Диамино-2,4,6-тринитробензол (2,4,6,-тринитрофенилендиамин) — кристаллическое вещество желтого цвета с температурой плавления 289 °С; продукт предложен как термостойкое взрывчатое вещество для глубинных взрывных работ [75, 76].

Скорость термического разложения твердого взрывчатого вещества значительно ниже, чем в расплаве [77, 78]. Высокая температура плавления является одной из важных причин повышенной термической стойкости взрывчатого вещества. Этому условию очень хорошо удовлетворяют нитросоединения ароматических аминов. Введение каждой последующей аминогруппы в молекулу тринитробензола вызывает повышение температуры плавления на 80—90 °С. Это, по-видимому, обусловлено возникновением водородных связей между молекулами нитроаминосоединения в кристаллической решетке. Так, спектральные исследования [79] показали наличие двусторонних внутримолекулярных водородных связей в 2,4,6-тринитроанилине.

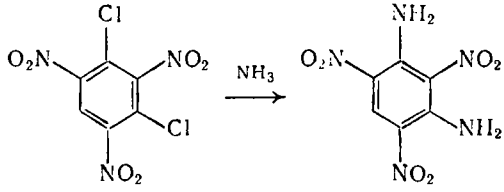
Тринитрофенилендиамин плохо растворим в обычных органических растворителях и перекристаллизовывают его из уксусного ангидрида. Плотность его 1,8. Теплота взрывчатого превращения тринитрофенилендиамина 1020 ккал/кг. В чистом виде вещество плохо прессуется. Критический диаметр при плотности 1,78—1,80 г/см³ меньше 6 мм, скорость детонации 7450 м/сек. Бризантность по Гессу 16—17 мм. Температура вспышки 340 °С.

Тринитрофенилендиамин может быть получен следующими способами.

а) Нитрованием серно-азотной кислотной смесью *м*-дихлорбензола [80] или *м*-дихлор-4,6-динитробензола [66]

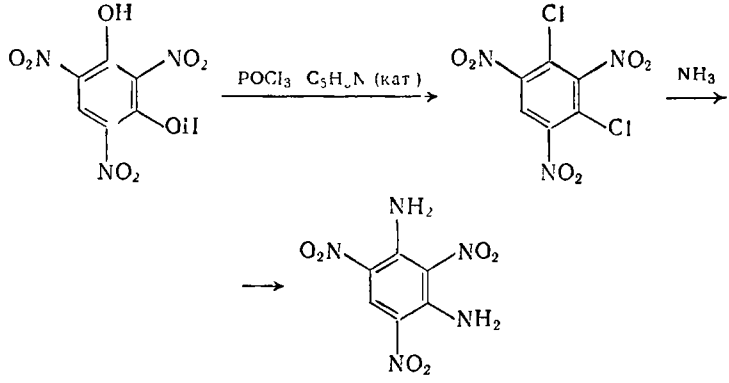


с последующим аминированием полученного 2,4,6-тринитро-*м*-дихлорбензола аммиаком в среде метанола:



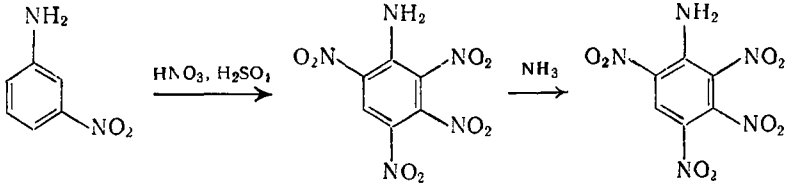
Недостатком этого способа является отсутствие доступного метода получения *м*-дихлорбензола.

б) Превращением стифниновой кислоты в 2,4,6-тринитро-*м*-дихлорбензол действием на нее хлорокиси фосфора в 4—7-кратном избытке при 100 °С в присутствии двукратного мольного избытка пиридина [81] или дизамещенных амидов карбоновых кислот, например диметилформамида [82], с последующим аминированием хлорпроизводного в кипящем метаноле:



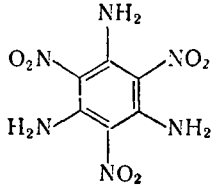
Выход на стадии хлорирования 90%, общий выход 88% от теоретического. Способ достаточно прост, однако применению его в промышленности препятствует необходимость использования аппаратуры из специального материала, стойкого к воздействию хлорангидридов и соляной кислоты.

в) Нитрованием *м*-нитроанилина с последующим аминированием [82, 83]:



Для нитрования на 1 вес. ч. *м*-нитроанилина берут 31 вес. ч. HNO_3 и 31—36 вес. ч. H_2SO_4. Выход продукта 70% от теоретического. Предложен способ получения 1,3-диамино-2,4,6-тринитробензола из *м*-диметокситринитробензола [84].

1,3,5-Триамино-2,4,6-тринитробензол



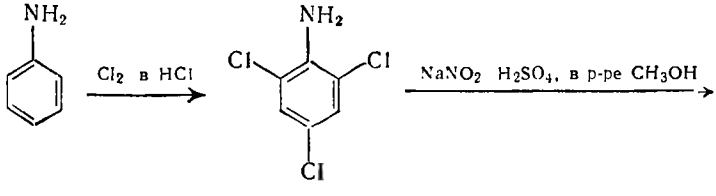
Это желтое кристаллическое вещество, разлагается без плавления при >300 °С.

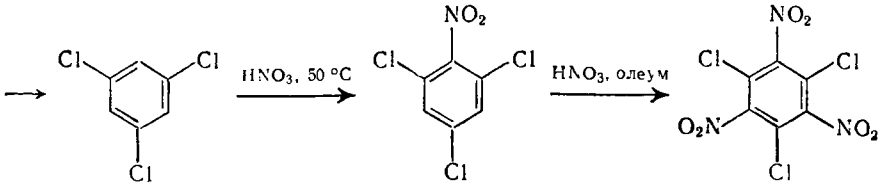
Кади и Ларсон [85] отмечают три особенности в кристаллическом строении 1,3,5-триамино-2,4,6-тринитробензола 1) аномально большое С—С-расстояние в бензольном ядре (1,444 Å); 2) аномально короткая связь С—NH_2 (1,319 Å); 3) наличие шести двусторонних Н-связей

Продукт предложен как термостойкое взрывчатое вещество для глубинных буровзрывных работ [75].

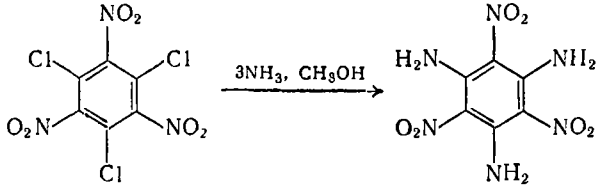
Тринитротриаминобензол слабо растворим в нитробензоле и уксусном ангидриде, несколько лучше в анилине и практически нерастворим в других органических растворителях. По взрывчатым свойствам аналогичен тринитрофенилендиамину. Скорость детонации его (при $\rho = 1{,}83$) 7480 м/сек.

Тринитротриаминобензол получают из анилина через 2,4,6-трихлоранилин. Последний дезаминируют в среде метанола и H_2SO_4 обработкой нитритом натрия. Полученный 1,3,5-трихлорбензол нитруют в две стадии. Первая стадия включает нитрование серно-азотной кислотной смесью при 50 °С до мононитропроизводного и вторая — нитрование растворенного в олеуме мононитротрихлорбензола до тринитротрихлорбензола [86]:

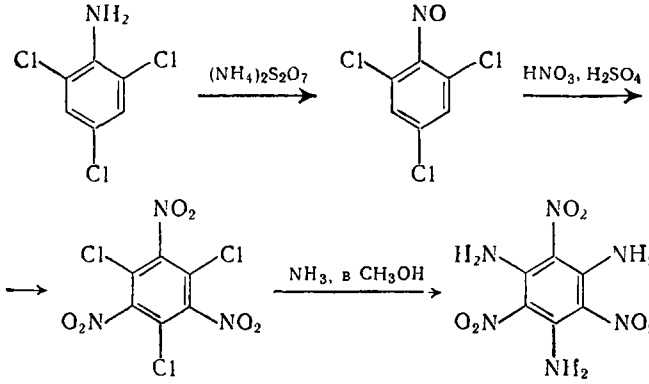




1,3,5-Тринитро-2,4,6-трихлорбензол аминируют газообразным аммиаком в метаноле или бензоле:

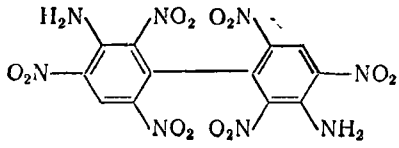


Предложен вариант синтеза [87] тринитротрихлорбензола окислением трихлоранилина персульфатом аммония:



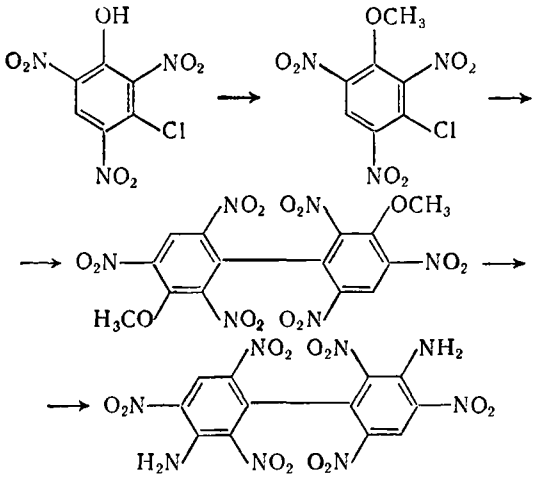
Выход на стадии аминирования ~80%, т. е. ниже, чем выход тринитрофенилендиамина, получаемого в аналогичных условиях из дихлортринитробензола [81]. Этот результат объясняется, по-видимому, тем, что степень активации галогена при нуклеофильном замещении в трихлортринитробензоле меньше, чем в дихлортринитробензоле, кроме того, здесь возможно восстановление нитрогруппы метоксильным ионом [88]. Выход продукта при аминировании может быть повышен при использовании в качестве среды растворителя, не содержащего гидроксильных групп [89].

3,3'-Диамино-2,2',4,4',6,6'-гексанитродифенил



3,3′-Диамино-2,2′,4,4′,6,6′-гексанитродифенил представляет собой желтое кристаллическое вещество с температурой плавления 301—302 °С (из уксусного ангидрида). Предложен как термостойкое взрывчатое вещество, применяют для космических полетов [90] и для глубинных буровзрывных работ [76].

Диаминогексанитродифенил синтезирован по следующей схеме:



Исходный тринитрохлорфенол получают обработкой тетранитрофенола соляной кислотой или хлорокисью фосфора. Добавлением пиридина повышают выход до 90% [91].

Синтез ведут в три стадии

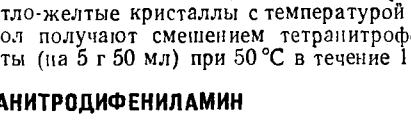
а) 2,4,6-Тринитрохлорфенол растворяют в ацетоне или диоксане и добавляют стехиометрическое количество окиси серебра Затем постепенно при перемешивании и охлаждении вводят двукратное против теоретически необходимого количество иодистого метила. Смесь выдерживают 2 *ч* при 40 °С По окончании выдержки смесь охлаждают, отфильтровывают осадок иодистого серебра и фильтрат упаривают Выпадает белый кристаллический осадок 2,4,6-тринитрохлоранизола

б) Полученный в первой стадии продукт коиденсируют по Ульману С этой целью к раствору тринитрохлоранизола в *м*-ксилоле добавляют порошкообразную медь и массу перемешивают 2 ч при 130—140 °С После фильтрования и упаривания фильтрата выпадают мелкие кристаллы кремового цвета 3,3′-диметокси-2,2′4,4′,6,6′-гексанитродифенила с температурой плавления 170—171 °С

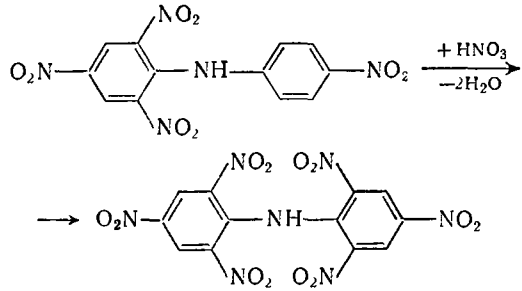
в) Производят аминирование при 40—50 °С, пропуская газообразный аммиак через суспензию 3 3′-диметокси-2,2′,4,4′,6 6′-гексанитродифенила в метаноле Получают мелкие светло-желтые кристаллы с температурой плавления 301—302 °С.

Тринитрохлорфенол получают смешением тетранитрофенола и концентрированной соляной кислоты (на 5 г 50 мл) при 50 °С в течение 1 ч.

ГЕКСАНИТРОДИФЕНИЛАМИН

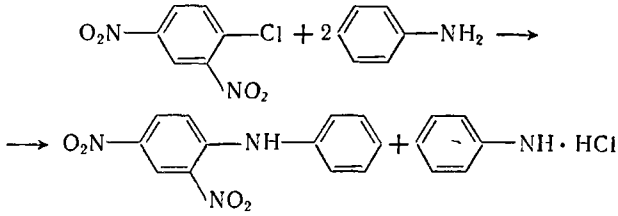


Гексанитродифениламин (гексил) был впервые получен в 1874 г. Аустеном при нитровании пикрил-*n*-нитроанилина:



Гнем получил его при нитровании дифениламина. Этот способ не нашел практического применения из-за высокой стоимости получающегося при этом гексила [92].

В 1913 г. Картер [93] разработал метод, основанный на реакции взаимодействия 2,4-динитрохлорбензола с анилином, в результате которой получается динитродифениламин:



При нитровании динитродифениламина азотной кислотой получается гексил. По этому методу в 1915 г. в Германии началось промышленное производство гексила [94].

В 1920 г. в США Маршалл предложил получать гексил обработкой динитродифениламина серно-азотной кислотной смесью [95].

Свойства

Гексил представляет собой желтый кристаллический порошок с температурой плавления 245 °С (с разложением) [96], $\rho_4^{15} = 1{,}78$ [97], гигроскопичность его составляет 0,09%. Гексил нерастворим в обычных растворителях и в воде Его можно перекристаллизовать из ацетона, ледяной уксусной и концентрированной азотной кислот [93]. Теплота сгорания $Q_{V,\,сгор} = 2994{,}4$ ккал/кг (1314,84 ккал/моль), теплота образования $Q_{V\,обр} = 12{,}0$ ккал/моль [96].

Благодаря присутствию шести нитрогрупп водородный атом аминогруппы имеет кислотный характер, что выражается в возможности замещения его на металл, т е. гексил ведет себя как кислота [98, 99]. Металлические соли его можно получить нагре-

ванием водных или спиртовых растворов гидроокисей металлов или карбонатов с суспендированным в этих растворах гексилом.

Свойство гексила давать с металлами соли использовано для количественного определения ионов Cs^+, Rb^+, K^+ и NH^+ [98].

Металлические соли гексила, за исключением аммониевой и магниевой, более чувствительны к механическим воздействиям, чем гексил. Наиболее чувствительна соль свинца. Однако вследствие практической нерастворимости гексила в воде образование солей в обычных условиях маловероятно.

При действии солнечного света гексил буреет. Стойкость его несколько меньше, чем у тротила, но выше, чем у тетрила. Температура вспышки тоже выше, чем у тетрила, и равна 250 °С. Чувствительность к удару ниже, чем у тетрила, но несколько выше, чем у пикриновой кислоты:

Гексил более чувствителен к детонации, чем тетрил: предельный инициирующий заряд (смесь гремучей ртути с бертолетовой солью) для гексила 0,18 г, а для тетрила 0,20 г. Объем газообразных продуктов взрыва 675 л/кг, теплота взрыва 1080 ккал/кг, бризантность по Касту 4,9 мм, фугасность 320 мл. Скорость детонации гексила (при $\rho = 1{,}6$) 7145 м/сек.

Гексил ядовит, при действии на кожу вызывает дерматит. Пыль гексила действует на слизистые оболочки рта, носа и на легкие.

Во время первой мировой войны гексил применяли с тротилом для снаряжения морских боеприпасов в виде смесей состава: 30—40% тротила и 60—70% гексила. Плотность таких составов 1,64—1,70. В США было предложено использовать гексил в детонаторах вместо тетрила. Во время второй мировой войны гексил в небольшом количестве изготавливали лишь в Германии, где его использовали в смеси с тротилом и алюминием для снаряжения морских боеприпасов (торпед и подводных мин). Патент США [100] предлагает использовать калиевую соль гексила в качестве термостойкого взрывчатого вещества в реактивных снарядах.

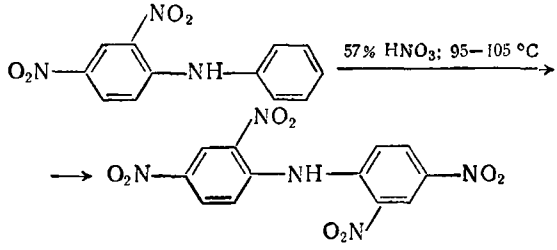
Ниже приведены взрывчатые свойства смесей тротила, гексила и алюминия состава (ч.): 60:24:16 (I) и 67:8:85 (II)

	I	II
Температура заливки, °С	85	85
Плотность, г/см³	1,73	1,81
Скорость детонации м/сек	6840	6600
Объем газов, л/кг	610	468
Теплота взрыва ккал/кг	1400	1665
Фугасность, мл	408	358
Бризантность по Касту, мм	4,2	4,4

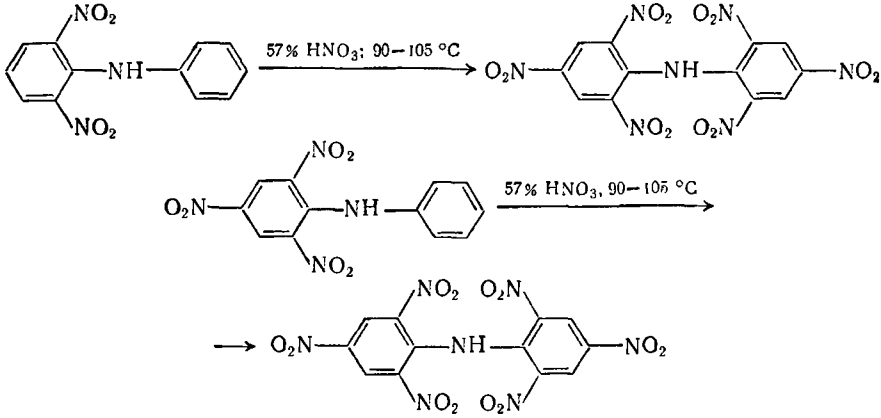
Получение

Гексил можно получить нитрованием дифениламина в одну или две стадии. В первом случае дифениламин растворяют в серной кислоте и полученный раствор медленно приливают к концентрированной азотной кислоте. Во втором случае нитрование ведут в две стадии, используя на первой стадии серно-азотную смесь

состава: 60% HNO_3, 20% H_2SO_4, а на второй стадии смесь из 73% HNO_3, 25% H_2SO_4, 2% H_2O [101]. Предложено нитрование дифенила и его замещенных смесью азотной и уксусной кислот [102]. Нитрование 2,4-динитродифениламина слабой азотной кислотой приводит к получению только тетранитропроизводного — 2,2′,4,4′-тетранитродифениламина:



При взаимодействии 2,6-динитродифениламина, а также 2,4,6-тринитродифениламина со слабой азотной кислотой образуется гексанитропроизводное — 2,2′,4,4′,6,6′-гексанитродифениламин [103]:



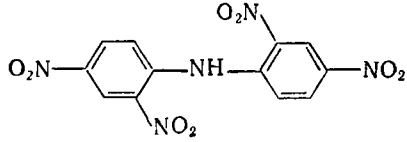
Более легкое нитрование 2,6-динитро- и 2,4,6-тринитродифениламинов, по сравнению с 2,4-динитродифениламином, авторы объясняют тем, что 2,2′4,4′-тетранитродифениламин отличается пониженной реакционной способностью, вследствие своей копланарности При этом неподеленная пара электронов азота сопряжена с нитрогруппами обоих фенильных ядер, и образование переходного состояния при дальнейшем нитровании, происходящее с участием этой пары, максимально затруднено Кроме того, при атаке нитрующим агентом положений 6,6′-копланарного тетранитродифениламина возникают чисто пространственные трудности Наличие 2,6-заместителей препятствует плоскому расположению молекул и облегчает нитрование даже в случае 2,4,6-тринитродифениламина

При получении гексила в заводском масштабе исходят из динитрохлорбензола и анилина, конденсацией которых получают динитродифениламин. Полученный продукт нитруют в две стадии до гексила.

Эти процессы разработаны в Германии Картером и в США Маршалом. По способу Картера при конденсации в качестве среды используют спирт (2,5 вес. ч. на 1 вес. ч. динитрохлорбензола). На 1 моль динитрохлорбензола

берут 2 моль анилина (1 моль идет на нейтрализацию HCl). К концу реакции масса становится густой и приобретает темно-красный цвет. Затем к ней добавляют воду, нейтрализуют мелом и после фильтрования промывают водой. Получается динитродифениламин с температурой плавления 150—154 °С (чистый плавится при 156—157 °С).

Нитрование до тетранитродифениламина проводят 52%-ной азотной кислотой (8 вес. ч. на 1 вес. ч. продукта). Начинают подачу динитропродукта в азотную кислоту при 40 °С и заканчивают при 90—100 °С. При охлаждении выпадает растворенный в горячей HNO_3 тетранитродифениламин:



Нитрование тетранитропродукта до гексила проводят 98%-ной азотной кислотой, взятой в восьмикратном количестве по отношению к весу продукта. Смешение компонентов начинают при 40 °С и заканчивают при 90 °С. Отделяют гексил от отработанной кислоты на нутч-фильтрах. Там же производят и промывку гексила водой. После промывки гексил отжимают от воды (на центрифуге) и сушат при 70 °С в течение 36—48 ч.

По способу Маршала конденсацию ведут в воде. Для этого 2 моль анилина и 1 моль динитрохлорбензола взмучивают в нагретой до 60 °С воде, взятой в трехкратном количестве по отношению к их общему весу. Массу нагревают, непрерывно перемешивая, при 80 °С в течение 1 ч. Динитродифениламин образуется в виде больших сростков красных иглообразных кристаллов. Для полного растворения солянокислого анилина массу перемешивают еще полчаса при 80 °С. Полученный динитродифениламин отфильтровывают, промывают разбавленной соляной кислотой, затем водой и сушат. Продукт получается с температурой плавления 148—152 °С.

Нитрование ведут серно-азотной кислотной смесью: 1 ч. динитродифениламина присыпают при 70 °С к 4 ч. кислотной смеси (30—45% HNO_3 и 40—50% H_2SO_4). Затем дают выдержку при 80—90 °С, по окончании которой массу охлаждают и фильтруют. Получают аморфное вещество коричневато-желтого цвета, которое нитруют до гексанитросоединения кислотной смесью (60% HNO_3, 40% H_2SO_4), применяя 3,75 вес. ч. кислотной смеси на 1 вес. ч. тетранитропродукта. Смешение компонентов проводят при 70 °С, выдержку — при 90 °С. Продукт отфильтровывают, промывают и сушат. Полученный гексил имеет температуру плавления 238,5—239,5 °С.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mertens K. H., Ber., **10**, 995 (1877).
2. Van Romburgh P., Rec. trav. chim., **2**, 31, 103, 304 (1883); **3**, 392 (1884); 8, 215 (1889).
3. Lenze F., Jahresber. Mil. Vers. Amt, 2, 6 (1895); 3, 54 (1896); **4**, 10 (1897); Lenze F., Kast H., ibid., **6**, 21 (1899).
4. Ворожцов Н. Н., мл., Хим. пром., **6**, 24 (1947).
5. Earl J. C., Hills N. G., J. Chem. Soc. (London), **1947**, 974.
6. Smolensky E. u. K., C., III, 204 (1923).
7. Шуйкин Н. И., ЖОХ, **4**, 1450 (1934); **6**, 774 (1936).
8. Orton K., Ber., **40**, 370 (1907).
9. Lang F. M., C. r., **227**, 1384 (1948).
10. Clarkson C. E., Holden I. G., Malkin T., J. Chem. Soc. (London), **1950**, 1556.
11. Glazer J., Hughes E., Ingold C., J. Chem. Soc. (London), **1950**, 2657.
12. Hodgson H. H., Turner G., J. Chem. Soc. (London), **1942**, 584.
13. Urbanski T., Semenczuk A., Bull. Acad. Polon. Sci., Cl. III, **5**, № 6, 649 (1957).
14. Mertens K. H., Ber., **19**, 2123 (1886).

15 Van Romburgh P., Rec. trav. chim, **5**, 240 (1886), **6**, 251 (1887)
16 Urbanski T, Chemistry and Technology of Explosives, v. III, Oxford, 1967.
17 Van Romburgh P, Rec. trav chim, **6**, 251 (1887), **8**, 273 (1889).
18 Desvergnes L, Chem et ind, 24, 785, 1304 (1930).
19 Bogdal S, Smolenski D., Bull Inst. Appl. Chem, **10**, 3 (1956); VIth Jubilee Congress of the Polish Chem Soc, Warszawa, 1950, p. 180
20 Van Romburgh P., Rec trav chim, **41**, 38 (1922).
21 Michler W, Pattison S, Ber, **14**, 2161 (1881).
22 Urbanski T, Semenczuk A, Bull. Acad Polon. Sci., Cl III, **6**, 309 (1958).
23 Франц пат 1140357, 1957
24 Issoire J, Burlet G, Mém poudres, **39**, 65 (1957).
25 Haslam J., Sweeney F., C A, **40**, 290 (1946).
26 Пат. США 2455931, 2455932, C A, **43**, 3454 (1949).
27 Issoire J., Pfertzel R, Burlet G, Mém. poudres, **37**, 7 (1955).
28 Пат США 2305573, 1943, пат. США 2388886, C. A, **40**, 1880 (1946), Linsker E, Evan R. C., J Org. Chem. **10**, 283 (1945); Campbell T. W, J Am Chem Soc., **71**, 740 (1949)
29 Desseigne L., Mém. poudres, **28**, 156 (1938); C, II, **2**, 398 (1939).
30 Hughes E. D, Ingold C. K., Pearson R. B., J. Chem. Soc, (London), **1958**, 4357.
31 Garner W. E., Abernethy C. L., Proc. Roy. Soc. (London), **99**, 213 (1925)
32 Encyclopedia of Chemical Technology, ed Kirk R E, Othmer D E, v 6, New York, 1951, p 60.
33 Taylor C E, Rinkenbach W. H, J Am. Chem. Soc, **45**, 104 (1923); Issoire №, Daubos A., Pfertzel R, Boillau V, Mém. poudres, **38**, 21 (1956)
34 Беляев А Ф, Матушко Н, ДАН СССР, **30**, 629 (1941)
35 Davis T L, The Chemistry of Powder and Explosives, New York, 1943
36 Rinkenbach W H., Kirk R E, Othmer D E, Encyclopedia of Chemical Technology, v 6, New York, 1951, p 61.
37 Van Duyn, Rec trav. chim, **37**, 1, 111 (1917)
38 Franchimant A. P N, Baeker H J, Rec trav. chim, **32**, 327 (1913).
39 Farmer R C., J Chem. Soc. (London), **117**, 1432, 1603 (1920)
40 Desvergnes L, Mém. poudres, **19**, 217 (1922).
41 Горст А Г., Химия и технология нитросоединений Оборонгиз, 1940, стр 341
42 Губен И, Методы органической химии, т. IV, Госхимиздат, 1949, стр. 372.
43 Davis T L, Allen C. F H, J Am Chem Soc, **36**, 1063 (1924)
44 Ефремов Н Н, Кайбашев О К, Изв ИФХА АН СССР, **3**, 269 (1926); **4**, 92 (1928); Богоявленский А, Ефремов Н Н, там же, **3**, 299 (1926)
45 Ефремов Н Н, Кайбашев О К, Изв ИФХА АН СССР, **17**, 130 (1949)
46 Giua M, Gazz chim ital., **45**, II, 32 (1915)
47. Taylor C A, Rinkenbach W H, Ind. Eng Chem, **15**, 73 (1923).
48 Zambrano A, Perdone R, Folia and med (Naples), **38**, 433 (1955); C A, **49**, № 18, 12832 (1955)
49 Troup H B, Brit J Ind Med, **3**, 20 (1946)
50. Witkowski L. J, Fischer C N, Murdock H D, J Am Chem. Med Assoc, **119**, 17 (1942)
51. Kast H, Spreng-Zundstoffe, Braunschweig 1921
52 Prentiss A. M, Army Ordnance, **4**, 242 (1923/24); Phys Ber, **5**, 1469 (1924).
53 Haid A., Schmidt A., Z. ges. Schiess- u Sprengstoffw, **26**, 253, 293 (1931).
54 Carlton Sutton T, Trans Faraday Soc., **34**, 992 (1938).
55 Marshall J, Ind Eng Chem., **12**, 336 (1920)
56 Cook M. A, The Science of High Explosives, New York, 1958.

57. Selle H., Jahresber Chem.-Techn Reichsanstalt, 8, 121 (1929).
58 Robertson R., J. Chem Soc. (London), 119, 1 (1921).
59 Taylor W., Cope W., J Soc. Chem Ind., 35, 1181 (1916).
60. Bain C. J., Army Ordnance, 6, 435 (1925/26).
61 Crater W. C., пат. США 1996146, 1936
62 Rinkenbach W. H., Regad E D., пат. США 1940811, 1934
63 Shitno K., Onitnuma S., Rep Govt. Chem Ind Res Inst., Tokyo, 51, 711 (1954); С. А., 50, 11017 (1954).
64 Van Romburgh P., Rec. trav. chim., 8, 274 (1889).
65 Blanksma J. J., Rec. trav. chim., 21, 254 (1902).
66 Van Duin C F., van Lennep B. C., Rec. trav chim., 39, 145 (1920).
67. Van Romburgh P., Rec. trav. chim., 2, 103, 111 (1883); 3, 414 (1884).
68 Blanksma J J., Rec trav. chim., 27, 40 (1908).
69 Urbanski T., Roczn. Chem., 17, 591 (1937).
70 Médard L., Mém poudres, 33, 45 (1951).
71 Desseigne G., Mém poudres, 3, 43 (1949).
72 Burlot E., Tavernier P., Mém. poudres, 31, 121 (1949).
73 Пат США 3062885, 1962.
74 Hughes E. D., Ingold C. K., Chem Soc Quart. Rev., 6, 48 (1952)
75 Шарнин Г. П., Мойсак И Е., Смирнов С П., Труды КХТИ, 3, 39 (1960).
76. Каплан Б Л., Ловля С. А., Щипицин Л А., Сб «Новые методы перфорации, торпедирования и отбора грунтов в скважинах», ГОСИНТИ, 1962, стр 64.
77. Андреев К К., Термическое разложение и горение взрывчатых веществ, Изд «Наука», 1966
78 Бон С., сб «Химия твердого топлива», ИЛ, 1961, стр. 335
79. Hambry A N., O'Grady B V., Chem a Ind., 1962, 459
80 Beilstein's Handbuch der organischen Chemie, 4 Aufl., Berlin, 13, 60 (1933).
81. Warman M., Siele V I., J. Org. Chem., 26, 2997 (1961), авт. свид. СССР 169504, 1962, 1964, Бюлл изобр., № 7 (1965)
82. Шутов Г М., Жилин В Ф., Збарский В Л., Орлова Е Ю., Механизм реакций электрофильного и нуклеофильного замещения у ароматических и ненасыщенных атомов углерода, Тезисы докладов симпозиума, Изд АН СССР, Новосибирск, 1965, стр 118, 120, 124.
83 Flürscheim B., Simon T., Proc Chem Soc. (London), 26, 81 (1910); Солонина А А., Технология взрывчатых веществ, ч V, Ленинград, 1925, стр 91.
84. Пат. США 3394183, 1968
85 Cady H H., Larson A C., Acta Crystallogr., 18, № 3, 485 (1965).
86 Пат. США 3396200, 1968
87. Орлова Е Ю., Антонов Ф Ф., Жилин В Л., Шутов Г. М., Труды КХТИ, 4, 146 (1962).
88 Bunnet J. F., Zahler R E., Chem Revs, 49, 284 (1951).
89 Пат США 3002998, 1961.
90 Kilmer E E., J Spacecraft a Rockets, 5, 1216 (1968).
91 Авт свид. СССР 159853, 1964, Бюлл изобр., № 2 (1964).
92 Stettbacher A., Explosivstoffe, 40, 63 (1953)
93 Carter T., Z ges Schuss-u Sprengstoffw., 8, 205, 251 (1913)
94 Davis T. L., The Chemistry of Powders and Explosives, 1943, p. 185.
95 Marshall J., Ind. Eng Chem., 12, 336 (1920).
96 Medard L., Thomas M., Mem poudres, 31, 173 (1949).
97. Medard L., Mém Poudres, 37, 25 (1955)
98 Kourim V., Krtil J., Koneeny C., Chem listy, 52, № 2, 262 (1958).
99 Kertes S., Goldschmidt M. E., J Am. Chem. Soc., 111, 401 (1956).
100 Пат. США 3418372, 1968
101 Англ пат 694490, 1949; датск пат 76326, 1959
102 Авт свид СССР 172338, 1965, Бюлл изобр., № 13 (1965)
103 Збарский В Л., Шутов Г. М., Жилин В. Ф., Орлова Е. Ю., ЖОХ, 35, 1237 (1965).

ГЛАВА 11

НИТРОПРОИЗВОДНЫЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ АМИНОВ

Нитропроизводные алифатических и гетероциклических аминов и амидов, благодаря доступности сырья, простоте получения, относительно высокой стойкости и хорошим взрывчатым характеристикам находят широкое применение в промышленности и в военном деле Среди соединений этого класса встречаются и дешевые взрывчатые вещества средней мощности, и наиболее мощные из известных в настоящее время. Так, нитромочевина и нитрогуанидин являются перспективными компонентами промышленных взрывчатых веществ. Циклотриметилентринитрамин (гексоген), а также циклотетраметилентетранитрамин (октоген) являются мощными термостойкими взрывчатыми веществами (особенно последний).

Получают нитрамины алифатического ряда нитрованием аминов в кислой или щелочной среде. *N*-Нитрование протекает подобно *C*-нитрованию. Нитрование концентрированной HNO_3 и ее смесями с H_2SO_4 протекает в соответствии с уравнением

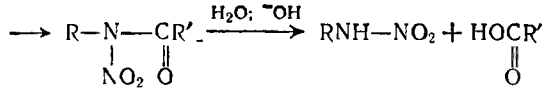
$$R_2\ddot{N}H + NO_2^+ \rightleftharpoons \left[R_2\overset{+}{N}\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right] \rightleftharpoons R_2\ddot{N}{-}NO_2 + H^+$$

Нитрование алифатических аминов и амидов в зависимости от их свойств проводят концентрированной азотной кислотой или ее смесями с серной кислотой, уксусным ангидридом, уксусной кислотой.

В кислых средах амины образуют соли. Чем выше основность амина, тем большая его часть в реакционной смеси будет находиться в протонированной форме, которая из-за положительного заряда на азоте не способна взаимодействовать с электрофильным нитрующим агентом. По этой причине прямое нитрование аминов большей основности затрудняется. Слабоосновные амины и амиды, например *C*-нитрамины, получаемые по реакции Манниха, нитруются с высоким выходом даже серно-азотными кислотными смесями.

Поскольку образующиеся при нитровании амидов нитрамиды легко гидролизуются, то в практике используют это свойство для получения первичных нитраминов. Амин превращают в амид, затем его нитруют, а полученное *N*-нитросоединение подвергают щелочному гидролизу до образования соли первичного нитрамина; свободный нитрамин получают подкислением [1—6]:

$$RNH_2 \xrightarrow{(R'CO)_2O} RNH{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}R' \xrightarrow{HNO_3,\ H_2SO_4,\ (CH_3CO)_2O}$$



Метод применяют для получения нитраминов, которые нельзя приготовить обычным путем [7].

N-Нитрамины могут быть получены подобно *C*-нитросоединениям действием нитрита серебра на хлорамины [9]

$$RNHCl + AgNO_2 \longrightarrow RNHNO_2 + AgCl$$

Высокоосновные амины могут быть пронитрованы азотной кислотой с высоким выходом в среде уксусного ангидрида лишь в присутствии катализатора HCl или $ZnCl_2$ [2, 3]. Их действие заключается в образовании легконитрующихся хлораминов и последующей регенерации хлорацетата [8]. Катализируемое хлоридом нитрование вторичных аминов представляет собой поэтому цепную реакцию, которую можно изобразить в виде уравнения, инициирующего цепь:

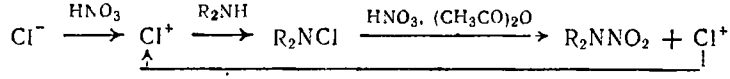
$$2HCl + 2HNO_3 + 3(CH_3CO)_2O \rightleftarrows 2CH_3COOCl + N_2O_3 + 4CH_3COOH$$

И затем в виде уравнений развития цепи:

$$CH_3COOCl + RNH_2 \rightleftarrows R_2NCl + CH_3COOH$$

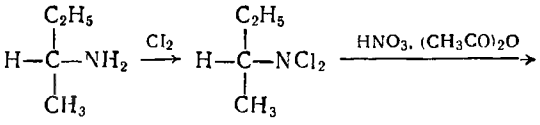
$$R_2NCl + HNO_3 + (CH_3CO)_2O \longrightarrow R_2NNO_2 + CH_3COOCl + CH_3COOH$$

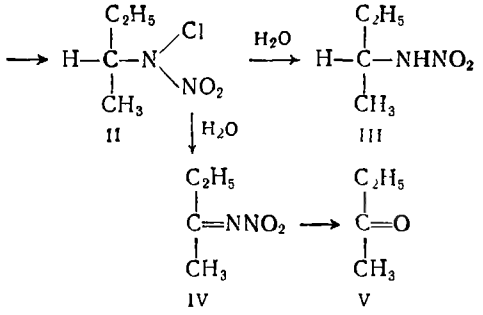
Таким образом, соляная кислота реагирует с уксусным ангидридом в присутствии азотной кислоты, давая хлорацетат, — соединение с катионоактивным хлором, последний, в свою очередь, образует хлорамин, который нитруется в нитрамин:



Необходимое количество катализатора увеличивается с ростом основности амина и достигает 1 моль на 1 моль для диизопропиламина.

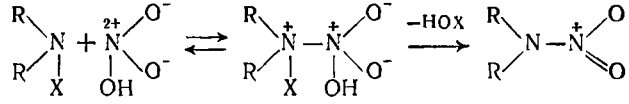
Райт [10] разработал способ замещения хлора на нитрогруппу в хлораминах взаимодействием их с азотной кислотой в присутствии уксусного ангидрида. Например, получение бутилнитрамина из дихлорамина идет по следующей схеме:





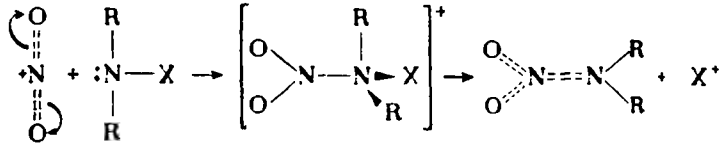
Промежуточный продукт (II) нестабилен и гидролизуется в воде, образуя нитрамин (III) и продукт (IV). Последний также нестабилен и гидролизуется в бутанон-2 (V).

Райт с авторами [3, 11] полагают, что при нитровании вторичных аминов, а возможно, и вторичных амидов, первоначально образуются промежуточные комплексы амина с азотной кислотой с возникновением связи N—N, а затем выделяется HOX:



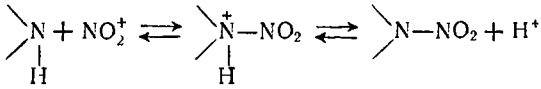
При нитровании, идущем без катализатора X = H, идущем с катализатором — X = Cl.

В случае взаимодействия амина с катионом нитрония последний должен изменить прямолинейную структуру, чтобы образовать промежуточный комплекс:



Образование связи N—N, способствующее этому процессу, облегчается, если кроме σ-связи будет вносить свой вклад и π-связь (стабилизирующая в конечном итоге и нитрамин) благодаря выталкиванию заместителя X Это происходит легче при X = Cl, чем при X = H, что соответствует относительной прочности связей N—Cl и N—H. Общее распределение электронной плотности в аммониево-нитрониевом ионе (промежуточный комплекс) также имеет значение, поэтому, например, у вторичных хлораминов, полученных из аминов с более сильными основными свойствами, скорость нитрования ниже [12].

Согласно Ламбертону [13], при взаимодействии амина с катионом нитрония образуется нитросоединение

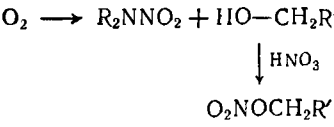


При взаимодействии амина с азотной кислотой образуется соль
Для сильноосновных аминов (которые нитруются с трудом) превалирует реакция образования соли, для слабоосновных — реакция нитрования

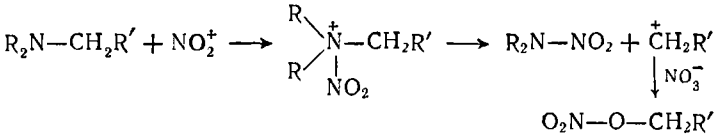
Нитрование третичных аминов концентрированной азотной кислотой или ее смесью с уксусным ангидридом нередко сопровождается разрывом связи C—N, в результате чего одновременно с *N*-нитрамином образуется другая органическая молекула, чаще всего спирт, который затем этерифицируется.

Нитрование с разрывом связей C—N называется нитролизом [12] и может быть представлено следующей схемой.

Нитролиз с образованием спирта:



Нитролиз с образованием свободного катиона алкила, который под воздействием иона NO_2^- образует азотнокислый эфир:



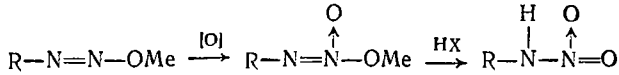
Примером нитролиза является реакция образования гетероциклического амина — циклотриметилентринитрамина (гексогена) из уротропина, отщепляющего группировку $N(CH_2)_3$. При этом, кроме гексогена, образуется азотнокислый эфир — динитрат метиленгликоля.

При получении *N*-нитраминов нитролизом расходуется большое количество нитрующего агента и реакция, как правило, проводится при низкой температуре вследствие малой стойкости побочных продуктов Такие условия процесса при осуществлении его в заводском масштабе вызывают значительные расходы материалов (сырья, охлаждающего агента) и приводят к высокой себестоимости продукта.

В промышленном масштабе осуществлено получение некоторых *N*-нитраминов, в частности циклотриметилентринитрамина (гексогена), как прямым нитролизом амина, так и косвенным методом: конденсацией формальдегида с аммиачной селитрой в присутствии катализатора (BF_3). В некоторых случаях это бывает экономически более целесообразно, чем прямой нитролиз амина.

Первичные нитрамины могут быть получены окислением солей диазосоединений гипохлоритом, перманганатом или ферроцианидом калия [14—16]:

$$R{-}N{=}N{-}OMe \xrightarrow{[O]} R{-}N{=}\overset{\overset{\displaystyle O}{\uparrow}}{N}{-}OMe \xrightarrow{HX} R{-}\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{N}{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\uparrow}}{N}{=}O$$



Были предприняты многочисленные попытки провести нитрование аминов в щелочной среде [17, 18], например, алкилнитратами [19] Однако такое нитрование сопровождается побочной реакцией алкилирования [20] вследствие гидролиза алкилнитратов с разрывом связи $>C{-}ONO_2$ [21]. Поэтому для ослабления связи $O{-}NO_2$ изменили структуру алкилнитрата, введя к углероду вместо водорода хлор. Полученный трихлорэтилнитрат нитрует амины без алкилирования [22]:

$$R_2NH \xrightarrow{Cl_3CCH_2ONO_2} R_2NNO_2$$

Лучшие результаты получаются при нитровании избытка амина нитратами циангидринов [23—25].

C-Нитрамины могут быть получены либо введением нитрогрупп известными методами в аминосоединения, либо аминированием нитропарафинов, например по реакции Шмида из нитрокарбоновых кислот:

$$NO_2CH_2COOH \xrightarrow{NaN_3,\ H_2SO_4} NO_2CH_2NH_2$$

Наиболее удобным методом получения β-нитраминов является реакция Манниха:

$$\left.\begin{array}{l} RNH_2 + CH_2O \rightleftarrows RNHCH_2OH \\ R'CH_2NO_2 \rightleftarrows H^+ + R'CHNO_2^- \end{array}\right\} \rightleftarrows RNHCH_2\underset{\underset{\displaystyle NO_2}{|}}{C}HR' + OH^-$$

$$H^+ + OH^- \rightleftarrows H_2O$$

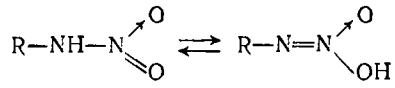
Максимальная концентрация продукта реакции — основания Манниха — определяется свойствами исходных соединений и кислотностью среды. Конденсацию проводят, исходя из нитроспирта (нитропарафин + формальдегид) и амина или из раствора метилольного производного амина и нитропарафина [26].

Химические свойства *C*-нитраминов определяются наличием двух функциональных групп, взаимное влияние которых уменьшается по мере удаления друг от друга. β-Нитрамины, вследствие обратимости реакции Манниха, легко разлагаются на исходные продукты.

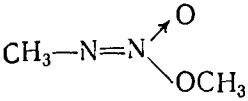
Алифатические *N*-нитрамины не имеют основных свойств, а первичные *N*-нитрамины проявляют слабокислотные свойства и могут с основаниями давать соли. Кислотность первичных *N*-нитраминов в двадцать раз слабее, чем у муравьиной кислоты Напротив, нитрамиды могут быть сильными кислотами, значительно превосходя-

щими в этом отношении муравьиную кислоту (например, нитроуретан).

Первичные нитрамины в среде бензола образуют соли со щелочами, на основании чего Ганч [27] считает их псевдокислотами:



Это было подтверждено синтезом *O*-метил-*N*-метилнитрамина



изомерного диметилнитрамину [28].

Не подвергая сомнению возможность таутомерного превращения первичных нитраминов, Райт [8] возражает прогив понятия «псевдокислотность», выдвинутого Ганчем. Он считает, что в щелочном растворе реагирующей частицей является анион.

Характерными реакциями *N*-нитраминов являются восстановление водородом и действие серной кислоты. При восстановлении первичные *N*-нитрамины образуют производные гидразина; вторичные выделяют диалкилгидразин (реакцию используют для анализа [29]):

$$RNHNO_2 \xrightarrow{[H]} RNHNH_2$$

$$R_2NNO_2 \xrightarrow{[H]} R_2NNH_2$$

При энергичном восстановлении алкилгидразин восстанавливается до алкиламина и аммиака:

$$RNHNH_2 \xrightarrow{[H]} RNH_2 + NH_3$$

Серная кислота и другие сильные кислоты разлагают *N*-нитрамины по двум направлениям:

$$RNHNO_2 \xrightarrow{H^+} RNH_2 + NO_2^+ \quad (1)$$

$$RNHNO_2 \xrightarrow{H^+} ROH + N_2O \quad (2)$$

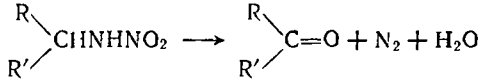
Очень легко поддаются разложению первичные *N*-нитрамины (особенно по второму направлению). Вторичные *N*-нитрамины более устойчивы к действию серной кислоты и часто разложение наступает только при высокой температуре.

Концентрированная серная кислота вызывает расщепление *N*-нитраминов алифатического и гетероциклического рядов, сопровождающееся бурным выделением закиси азота, например для циклотриметилен-*N*-тринитрамина:

$$(CH_2NNO_2)_3 \xrightarrow{H_2SO_4} 3CH_2O + 2N_2O + NH_3 + HNO_3$$

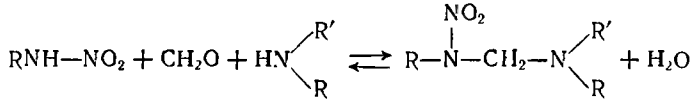
Такое поведение *N*-нитраминов по отношению к серной кислоте не позволяет во многих случаях использовать для нитрования серно-азотные кислотные смеси.

Большинство нитраминов довольно устойчиво к щелочам [30]. Разложение их начинается лишь при высокой температуре [31, 32, 33] по схеме:



Концентрация требуемой щелочи зависит от свойств радикалов R и R′. Чем более электрофильны радикалы и более кислотен *N*-нитрамин, тем легче идет реакция.

Первичные нитрамины, подобно нитропарафинам взаимодействуют с формальдегидом и вторичными аминами [34]:



При этом образуется промежуточное гидроксиметильное производное [35].

Ламбертон с соавторами [36] считают, что в водном растворе устанавливается равновесие:

Гидроксиметильное производное стабильно только в кислой среде. В нейтральной среде равновесие сдвинуто влево.

ЛИТЕРАТУРА

1. Franchimont A. P., Dubsky J. V., Rec. trav. chim., **36**, 80 (1916).
2. Chute M. J., Wright G. F. и др., Canad. J. Res., **26B**, 114 (1948).
3. Dunn G. E., Mackenzie J. C., Wright G. F., Canad. J. Res., **26B**, 104 (1948).
4. Franchimont A. P., Klobbie E. A., Rec. trav. chim., **7**, 343 (1888).
5. Thiele J., Lachmann A., Ber., **27**, 1909 (1894).
6. Franchimont A. P. N., Rec. trav. chim., **13**, 308 (1894).
7. Brian R. C., Lamberton A. H., J. Chem. Soc. (London), **1949**, 1633.
8. Wright G. F. in H. Gilman's Organic Chemistry, vol. IV, New York, 1953, p. 951.
9. Berg A., Ann. chim. phys., [7], **3**, 283, 358 (1894).
10. MacKenzie J. C. и др., Canad. J. Res., **26B**, 138 (1948); Myers G. S., Wright G. F., Canad. J. Res., **26B**, 257 (1948); Smart G. N., Wright G. F., Canad. J. Res., **26B**, 284 (1948); Suggith J. W., Myers G. S., Wright G. F., J. Org. Chem., **12**, 373 (1947).
11. Myers G. S., Wright G. F., Canad. J. Res., **26B**, 257 (1948); Chute W. J., Dunn G. E., Wright G. F. и др., Canad. J. Res., **26B**, 114 (1948).
12. Райт Дж. Ф. в кн. Химия нитро- и нитрозогрупп, под ред. Фойера Г., т. I, Изд. «Мир», 1972, стр. 466.
13. Lamberton A. H., Quart. Rev., **5**, 75 (1951).
14. Bamberger E., Chem. Ztg., **16**, 185 (1892).
15. Hinsberg O., Ber., **25**, 1092 (1892).
16. Thile J., Ann. der Chem., **376**, 239 (1910).

17. Emmons W., J. Am. Soc, **76**, 3469 (1954); Wright G, Canad J Res., **26B**, 89 (1948).
18 Backer H, Sammlung Chem und Chem Tech Vortrage, 18, 365 (1912).
19 Winters L J, Learn D. B, Desai S C, J Org Chem, **30**, 2471 (1965).
20 Gibson D, J Chem Soc (London), **1921**, 438
21. Anbar M, J Chem Soc (London), **1954**, 3603; Merrow R., J. Am Chem. Soc., **76**, 4522 (1954).
22 Emmons W D, J Org Chem, **19**, 1472 (1954)
23 Emmons W D, Freeman J P, J. Am Chem Soc, **77**, 4387 (1955).
24 Angeli A, Maragliano M, Atti Accad Lincei, **14**, II, 127 (1905).
25 Winters L J, Learn D. B, Desai S C, J Org. Chem, **30**, 2471 (1965).
26 Bell J., Dunstan I, J. Chem. Soc. (London), **1967**, Ser. C, № 7, 562 (1967).
27 Hantzsch A, Dollfus F., Ber, **52**, 258 (1902).
28. Gillibrand M I, Lamberton A H., J Chem Soc. (London), **1949**, 1883.
29. Cope W., Barab J, J. Am Chem Soc., **38**, 2552 (1916); Lehmstedt K., Zumstein O, Ber, **58**, 2024 (1925); Laviron E., Fournari P., Refalo G, Bull Soc chim France, № 3, 1024 (1969).
30 Van Erp H, Rec trav chim, **14**, 40 (1895).
31. Hantzsch A, Metcalf W, Ber., **29**, 1680 (1896).
32 Barrott J., Gillibrand M, Lamberton A, J Chem. Soc. (London), **1951**, 1282
33 Van Erp H, Franchimont A, Rec. trav chim, **14**, 224 (1895).
34. Franchimont A P N, Rec trav chim, **29**, 296 (1910)
35 Woodcook D, J. Chem Soc (London), **1949**, 1635
36. Lamberton A H, Lindley C., Owston P G., Speakman J. C., J. Chem Soc. (London), **1949**, 1641.

ГЛАВА 12

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НИТРОПРОИЗВОДНЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОВ

НИТРОПРОИЗВОДНЫЕ МЕТИЛ- И МЕТИЛЕНАМИНОВ

Метилнитрамин

Метилнитрамин CH_3NHNO_2 — кристаллическое вещество с температурой плавления 38 °С, обладающее взрывчатыми свойствами, несколько превосходящими тетрил. Вещество не имеет практического применения, главным образом, вследствие высокой стоимости его приготовления .

Для получения метилнитрамина исходный газообразный метиламин превращают в твердый продукт — метилмочевину, которую нитруют и затем подвергают гидролизу, в результате чего образуется метилнитрамин:

$$CH_3NH_2 + O{=}C\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} \longrightarrow OC\begin{matrix}NHCH_3\\NH_2\end{matrix} \xrightarrow{HNO_3} OC\begin{matrix}N(NO_2)CH_3\\NH_2\end{matrix} \longrightarrow CH_3NHNO_2 + HNCO$$

Метилнитрамин хорошо растворим в воде, спирте, хлороформе и бензоле, плохо растворим в эфире. В химическом отношении является сильной кислотой, способной к образованию солей Вещество достаточно стойкое, не поддающееся гидролизу даже при кипячении в присутствии щелочей, но при перегонке разлагается с образованием диметилнитрамина $(CH_3)_2NNO_2$, метанола, окиси азота и других продуктов. При действии концентрированной серной кислоты происходит бурное разложение.

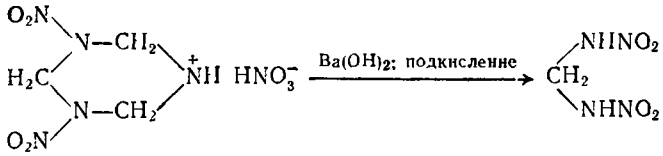
С тринитрохлорбензолом метилнитрамин образует тетрил:

$$C_6H_2(NO_2)_3Cl + CH_3NHNO_2 \longrightarrow C_6H_2(NO_2)_3N\begin{matrix}CH_3\\O_2\end{matrix} + HCl$$

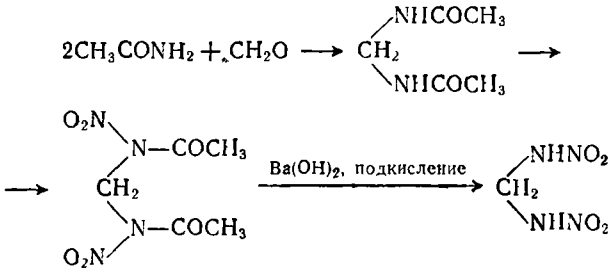
Метилендинитрамин

Метилендинитрамин $CH_2(NHNO_2)_2$ — кристаллическое вещество с температурой плавления 101 °С. Получено впервые в 1951 г. Хирстом с соавторами в виде бариевой соли при исследовании продуктов нитрования гексаметилентетрамина [2]. По мнению этих авторов, гексаметилентетрамин с азотной кислотой при —40 °С

дает 3,5-динитро-1,3,-5триазациклогексан-1-нитрат. Гидролиз последнего гидроокисью бария приводит к образованию бариевой соли метилендинитрамина, которая при подкислении выделяет свободный метилендинитрамин:



Бриан и Ламбертон [3] получили этот продукт конденсацией ацетамида и формальдегида через метиленбис-*N*-ацетамид:



Под влиянием сильных кислот и оснований (pH=3—8) метилендинитрамин гидролизуется. При pH = 5,41 скорость его разложения максимальна [4], а при pH = 1,0 и 10,0 он достаточно стабилен. Разложение сопровождается выделением окиси азота и формальдегида. Гомологи метилендинитрамина общей формулы $NO_2NH—(CH_2)_n—NHNO_2$ обладают гораздо большей стабильностью.

Трауб [5] получил метиленизонитрамин — изомер метилендинитрамина — в виде его натриевой соли действием окиси азота на ацетон в присутствии алкоголята натрия. Урбанский с соавторами [6] показали, что для получения этого продукта ацетон можно заменить паральдегидом. Метиленизонитрамин и его соли обладают свойствами инициирующих ВВ.

ЭТИЛЕН-*N*, *N'*-ДИНИТРАМИН

Этилен-*N*,*N'*-динитрамин $NO_2NH—(CH_2)_2—NHNO_2$ (эдна, гейлеит) получен в 1886 г. нитрованием этиленмочевины серно-азотной кислотной смесью [7].

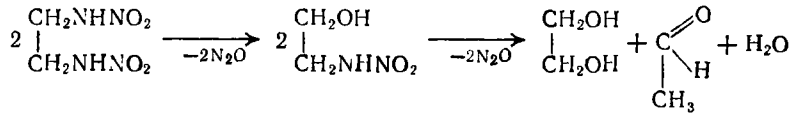
Во время второй мировой войны в США изучены способы получения этого вещества, названного гейлеит, и в 1943 г. началось производство его в заводском масштабе. Гейлеит использовали в тех же объектах, что и тетрил. Преимуществом его перед тетрилом являются более высокие взрывчатые характеристики и синтетическое исходное сырье. Кроме того, по американским данным [8], стоимость производства гейлеита значительно ниже тетрила.

Этилен-*N*,*N*′-динитрамин представляет собой белые блестящие кристаллы ромбической формы, плотность 1,75, температура плавления 175—178 °С. Он не гигроскопичен, растворим в нитробензоле, диоксане, спирте, кипящей воде, нерастворим в эфире. Растворимость при различной температуре в воде и 95%-ном этиловом спирте показана ниже (г/100 г растворителя):

Температура, °С	25	50	75	95
Вода	0,3	1,25	4,95	16,4
Этиловый спирт	1,25	2,45	10,1	—

Этилен-*N*,*N*′-динитрамин обладает кислотными свойствами и способен с металлами (K, Ag, Sn) образовывать соли. Соли серебра и олова очень чувствительны к механическим воздействиям, подобно фульминату ртути, но не обладают инициирующей способностью.

В щелочном растворе этилен-*N*,*N*′-динитрамин — стойкое соединение, но в нейтральной и кислой средах разлагается с образованием этиленгликоля, ацетальдегида и закиси азота:



Разложение ускоряется при повышении температуры и концентрации кислоты.

Сухой продукт более термически стоек, чем влажный, который начинает разлагаться при температуре выше 50 °С. Продукты распада и примеси каталитически ускоряют распад. Реакция термического разложения эдна (при 174—178 °С и давлении 100 мм рт. ст.) имеет первый порядок, энергию активации 30,5 ккал/моль и $\lg B = 12{,}8$.

Взрывчатые характеристики этилен-*N*,*N*′-динитрамина, следующие [10, 11]: температура вспышки 180 °С, теплота взрыва 1276 ккал/кг, объем газообразных продуктов взрыва 908 л/кг, скорость детонации 7750 м/сек (при $\rho = 1{,}55$). Чувствительность к удару такая же, как у пикриновой кислоты.

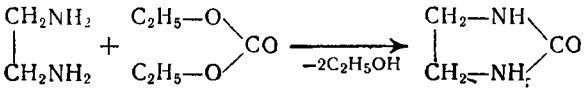
Получение [12, 13]. Этилен-*N*,*N*′-динитрамин получают нитрованием ацетильных или формильных производных этилендиамина *, а также этиленмочевины.

Этиленмочевину получают либо действием мочевины на этилендиамин при температуре от 110 °С (в начале) до 240—250 °С (в конце), либо действием мочевины на этиленгликоль при 160—240 °С [14].

В США этот продукт на заводской установке получали в две стадии [8, 12, 15]. В первой стадии смесь водного раствора этилендиамина и диэтилкарбоната нагревают в автоклаве в течение 4—

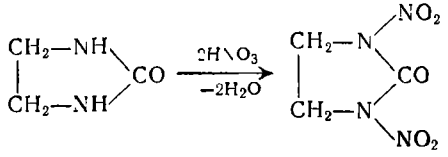
* Так как технический этилендиамин получается в виде 60—65%-ного водного раствора, то непосредственное нитрование его азотной кислотой приводит к образованию хорошо растворимой в воде химически нестабильной соли.

5 ч при 170—190 °С Процесс приводит к образованию этиленмочевины:



После отгонки воды, спирта и избытка непрореагировавших веществ выделяют этиленмочевину с выходом 60% (т. пл. 132—132,5 °С).

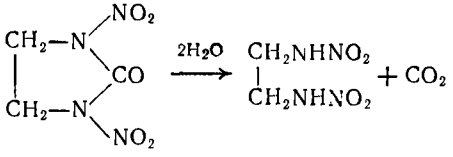
Во второй стадии этиленмочевину нитруют при 10 °С смесью азотной и серной кислот (74% — H_2SO_4, 15,4% — HNO_3 и 10,6% — H_2O) [1, 8]. Позже кислотная смесь была заменена 98%-ной HNO_3 [8]:



Полученный раствор выливают в ледяную воду. Выпадают кристаллы *N,N'*-динитроэтиленмочевины. Вследствие гидролиза выпадение неполное. Кристаллы отфильтровывают, промывают водой и затем кипятят водную суспензию динитроэтиленмочевины до прекращения выделения газов (CO_2), свидетельствующего о завершении реакции образования этилен-*N,N'*-динитрамина Массу охлаждают, продукт отфильтровывают и сушат при 50 °С.

В лаборатории нитрование этиленмочевины удобнее проводить азотным ангидридом в инертном растворителе (хлороформе) при 20—30 °С. Реакция протекает быстро и почти количественно, продукт реакции нерастворим в хлороформе и выделяется из раствора по мере образования Выход составляет ~90% от теоретического

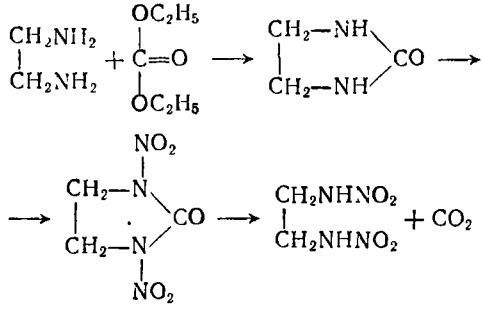
N,N'-динитроэтиленмочевина — кристаллическое вещество с температурой плавления 211—212 °С; при кипячении с водой разлагается на CO_2 и этилен-*N,N'*-динитрамин:



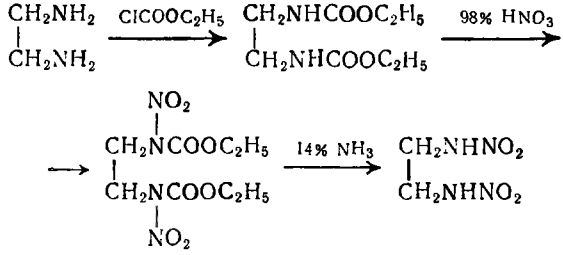
Вследствие существенных недостатков описанного метода (низкий выход промежуточного продукта — этиленмочевины и необходимость проведения длительной стадии реакции под давлением), в США большая группа исследователей занималась изысканием других путей получения этилен-*N,N'*-динитрамина.

Этилен-*N,N'*-динитрамин может быть получен взаимодействием этилендиамина с этилкарбонатом, последующим нитрованием этиленмочевины до

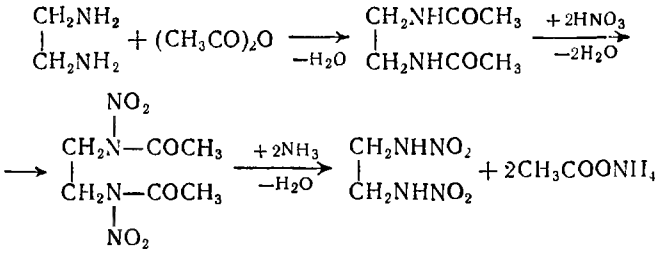
динитроэтилепмочевины и гидролизом последней [12]:



Выход продукта по этилендиамину 60%. Более высокий выход (87%) достигается через нитропроизводное бисуретана [7]

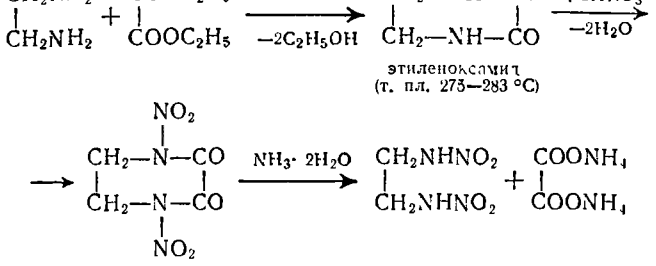


Наибольший интерес представляет следующий метод [12]. Водный раствор этилендиамина нагревают с уксусным ангидридом. На 1 моль этилендиамина берут 3—4 моль уксусного ангидрида, выполняющего также роль водоотнимающего средства. Полученное ацильное производное нитруют 98%-ной азотной кислотой в присутствии уксусного ангидрида при 0—5 °С. По окончании нитрования нитромассу разбавляют водой до концентрации 30—40% по уксусной кислоте. Выпавшие при этом кристаллы отфильтровывают и промывают холодной водой·



Продукт нитрования подвергают гидролизу при комнатной температуре действием 11—15% раствора NH_3. Малая стойкость этилендиамина значительно снижает преимущества метода. Замена этилендиамина этиленоксамидом делает метод более совершенным, так как последний обладает большей стойкостью (он не

разлагается при нитровании 98%-ной азотной кислотой или серно-азотной кислотной смесью) [1, 12] Механизм процесса следующий:



В порядке усовершенствования производства этилен-*N*,*N*′-динитрамина в США был разработан более дешевый способ получения этилендиамина из формальдегида и цианистого водорода по схеме

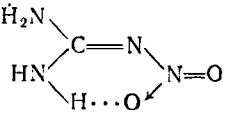
$$CH_2O + HCN \longrightarrow HOCH_2CN \xrightarrow[-H_2O]{+NH_3} H_2NCH_2CN \xrightarrow{+H_2} H_2NCH_2CH_2NH_2$$

а нитрование этиленмочевины стали проводить концентрированной азотной кислотой

Этилен-*N*,*N*′-динитрамин получали на установках для производства тетрила, причем выход этилен-*N*,*N*′-динитрамина был значительно выше, а стоимость ниже стоимости тетрила [8].

НИТРОГУАНИДИН

Нитрогуанидин [16, 30—33] впервые получен в 1877 г. действием концентрированной азотной или серной кислоты на азотнокислую соль гуанидина [17]:



Несмотря на сравнительно высокие взрывчатые характеристики, в качестве самостоятельного взрывчатого вещества нитрогуанидин не применяется. Во время второй мировой войны его использовали в виде составной части нитроглицеринового и нитродигликолевого пороха вместо динитротолуола. Имеется много предложений по использованию нитрогуанидина в качестве компонента взрывчатых смесей и ракетного топлива [18].

Целесообразность такого использования нитрогуанидина предполагал еще Вьель [19], основываясь на незначительных корродирующих свойствах газообразных продуктов его взрыва Однако неспособность нитрогуанидина к образованию коллоидных растворов с компонентами ракетного топлива делает составы хрупкими. Рекчи [20] показал, что нитрогуанидин можно применять в полностью пластифицированных нитроглицериновых порохах без значительного ущерба для эластичности и механической прочности.

Применению нитрогуанидина способствовало также промышленное получение его из цианамида, синтезировать который стали из азота воздуха [1]

Нитрогуанидин, по-видимому, имеет большое будущее, так как производство его базируется на дешевом сырье: извести, коксе, азоте воздуха, аммиачной селитре и серной кислоте; кроме того, оно связано с производством удобрений — кальцийцианамида, исходного продукта для получения нитрата гуанидина, из которого получают нитрогуанидин [21]. Нитрогуанидин служит исходным продуктом для производства инициирующего взрывчатого вещества — тетразена.

Нитрогуанидин существует в двух кристаллических таутомерных формах [22] с одинаковой температурой плавления 232—250 °С (с разл.).

α-форма β форма

α-Форма получается при обычном способе дегидратации нитрата гуанидина действием серной кислоты с последующим выливанием в воду. При этом продукт кристаллизуется из воды в виде длинных эластичных игл, напоминающих разрыхленный асбест.

β Форма получается частично при дегидратации нитрата гуанидина в присутствии сульфата аммония. Разделяют эти формы на основе их различной растворимости в воде. В пределах 25—100 °С β форма растворима лучше чем α форма, а при температуре ниже 25 и выше 100 °С лучше растворима α форма. Перекристаллизованные из воды β кристаллы имеют форму плиток. Если кристаллы β формы растворить в серной кислоте и раствор вылить в воду, то получатся кристаллы α формы [23]

Плотность нитрогуанидина 1,72. Нитрогуанидин растворяется в концентрированных кислотах, давая лабильные соли.

Ниже показана растворимость нитрогуанидина (г/100 г растворителя) в различных растворителях при 20 °С [24, 25]:

Этиловый эфир	0,04
Этиловый спирт	0,18
Ацетон	0,19
Метиловый спирт	0,50
Пиридин	1,75
Вода	0,27 (1,18 при 50 °С; 10,36 при 100 °С)
Азотная кислота	
5%-ная	0,6
10%-ная	1,6
20%-ная	3,0
50%-ная	5,8
87%-ная	22,3

Растворимость нитрогуанидина в серной кислоте:

Концентрация H_2SO_4, %	45	40	35	30	25	20	15
Растворимость, г/100 мл H_2SO_4							
0 °С	5,8	3,4	2,0	1,3	0,7	0,4	0,3
25 °С	10,9	8,0	5,2	2,9	1,8	1,0	0,5

Наиболее подходящим растворителем для кристаллизации нитрогуанидина является вода, однако выпадающие из нее кристаллы напоминают вату и имеют очень низкую гравиметрическую плотность (0,2—0,3). Гравиметрическую плотность кристаллов можно повысить добавлением к раствору коллоидных веществ (поливиниловый спирт, желатина, клей и др.) или нейтрализующих солей (нитрат мочевины, сульфат аммония и др.).

В зависимости от условий кристаллизации плотность кристаллов колеблется в пределах 0,2—0,8.

Кристаллы нитрогуанидина, используемого в пороховых составах, должны быть очень мелкими, но не давать рыхлой массы [26] Такие размеры и форма кристаллов могут быть получены разбрызгиванием горячего раствора нитрогуанидина на охлажденную металлическую поверхность или через башню в противотоке с холодным воздухом, или при кристаллизации продукта из раствора, который содержит вещества, регулирующие размер кристаллов при их образовании (защитные коллоиды) [27]

Причард и Райт [28] получали мелкокристаллический хорошо сыпучий нитрогуанидин следующим способом Горячий водный насыщенный раствор нитрогуанидина выливают в равный или двойной объем холодного металла. При этом из раствора выпадает 90% нитрогуанидина, маточный раствор с оставшимся в растворе нитрогуанидином отгоняют и используют для растворения нитрогуанидина Насыпная плотность полученных кристаллов 0,4

Нитрогуанидин с рядом веществ образует эвтектические смеси (табл. 36) [1, 29].

Таблица 36

Эвтектические смеси нитрогуанидина

Второй компонент	Содержание нитрогуанидина в смеси, %	Температура плавления, °С
NH_4NO_3	20	131,5
Нитрат гуанидина	41	166,5
Нитрат гуанидина (17,5%) + + NH_4NO_3 (25,5%)	57	113,2

Впервые получивший нитрогуанидин Джонселин [17] считал его N-нитрозосоединением. Пелизари [34], Франчимонт [35] и Тиле [36] предположили, что это нитрамин, который согласно Франчимонту, а также Райту [37], имеет нитроиминную структуру (I), а Тиле приписал ему структуру первичного нитрамина (II) благодаря его способности давать соли

I

II

В работе [38] показано, что нитрогуанидин образует соль только с нитратом двухвалентной ртути

Позже Райт с соавторами [37, 39] снова высказали мнение, что нитрогуанидин имеет нитроиминную структуру и принимает форму нитрамина только под влиянием щелочей. Доказательством этого они считали неспособность нитро-

гуанидина взаимодействовать с металлами (кроме ртути). Даже после длительного выдерживания раствора нитрогуанидина в разбавленных щелочах (0,1 н. раствор NaOH) он при потенциометрическом титровании проявляет свойства кислоты. Предполагалось, что щелочная среда вызывает превращение нитроиминной формы в нитраминную форму

Ультрафиолетовый спектр нитрогуанидина в нейтральном водном растворе показывает два максимума абсорбции при 210 и 265 мкм [40, 41]. При добавлении к раствору щелочи эти максимумы переходят в один — при 250 мкм, что, по-видимому, вызвано таутомерным превращением нитрогуанидина. Пикард и Барнет [33] считают нитрогуанидин резонансным гибридом. Измерение ПМР [42] и дипольного момента показало, что нитрогуанидин имеет структуру нитримина или образует резонансный гибрид [43—45]. В инфракрасном спектре нитрогуанидин дает полосу асимметричных вибраций NO_2-группы, которая значительно отклоняется от средних величин NO_2-группы в нитраминах (приблизительно 1635 $см^{-1}$ вместо обычной величины 1560 $см^{-1}$). Беллами [46] объясняет это отклонение существованием таутомерных форм. ИК-спектр растворов нитрогуанидина позволил Кумлеру [47] сделать вывод о наличии в нитрогуанидине и ряде его производных водородной связи.

Нитрогуанидин обладает слабыми основными свойствами и с концентрированными кислотами дает соли. В обычных условиях он стабильное соединение. В растворе горячей воды частично гидролизуется [12]

$$H_2N{-}\underset{\underset{NH}{\|}}{C}{-}NHNO_2 \longrightarrow NH_3 + \underset{\text{нитроцианамид}}{NO_2HNCN}$$

а при кипячении гидролиз идет очень интенсивно:

$$H_2N{-}\underset{\underset{NH}{\|}}{C}{-}NHNO_2 \xrightarrow{H_2O} 2NH_3 + N_2O + CO_2$$

В присутствии концентрированной серной кислоты продуктами гидролиза являются N_2O и CO_2 [48].

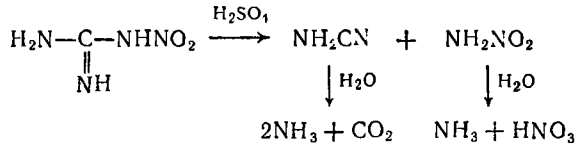
Ниже приведены потери в весе нитрогуанидина при нагревании его растворов в автоклаве до 120 °С в течение 48 ч:

Среда	Кислая	Нейтральная	Щелочная
Потери в весе, %	0,19	0,51	2,74
Изменение pH за время нагрева	3,9—6	6—7	8—9

Как показывают эти данные, нитрогуанидин более стабилен в кислой среде.

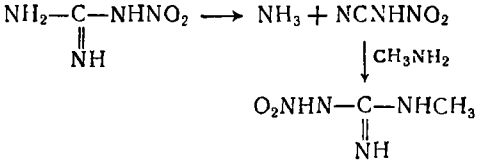
Свежеприготовленный раствор нитрогуанидина в серной кислоте не содержит свободной HNO_3, однако добавление к этому раствору легконитрующихся веществ (фенол, ацетанилид) приво-

дит к образованию их нитропроизводных. Этот факт объясняют наличием реакций, ведущих к образованию HNO_3:

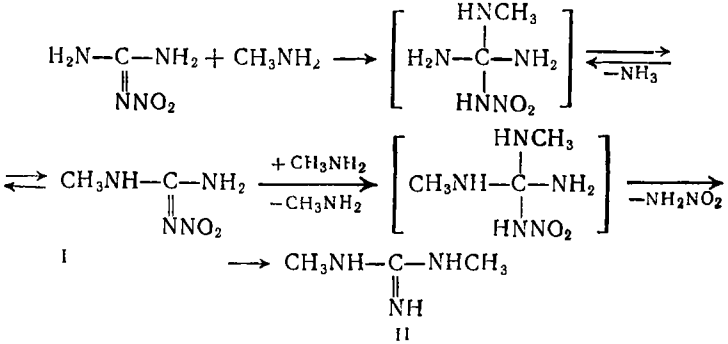


Возможно, что под влиянием серной кислоты из нитрогуанидина освобождается ион NO_2^+.

Щелочи вызывают гидролиз нитрогуанидина с образованием аммиака, нитромочевины и продуктов разложения нитромочевины [39]. В присутствии первичных алифатических аминов нитрогуанидин подвергается разложению до аммиака и нитроцианамида, последний, взаимодействуя с амином, дает алкилнитрогуанидин, например *N*-метил-*N'*-нитрогуанидин:



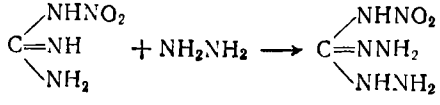
Райт и Маккей [49, 50] считают, что сразу же происходит взаимодействие нитрамина с нитроиминной формой нитрогуанидина, а затем уже идет распад на аммиак и метилнитрогуанидин (I), последний способен к дальнейшим превращениям и образует, например, диметилгуанидин (II)



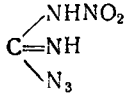
Диметилгуанидин образуется освобождением нитрамина. Процесс является необратимым

Те же самые *N*-алкил-*N'*-нитрогуанидины могут быть получены нитрованием алкилгуанидинов [51]

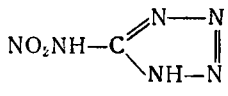
Нитрогуанидин с водным раствором гидразина дает *N*-амино-*N'*-нитрогуанидин [52], белое кристаллическое взрывчатое вещество (т. пл. 182 °С)



которое под действием азотистоводородной кислоты (при 0 °С) превращается в азид нитрогуанидина (I), а при 70 °С — в нитроаминотетразол (II) [53]



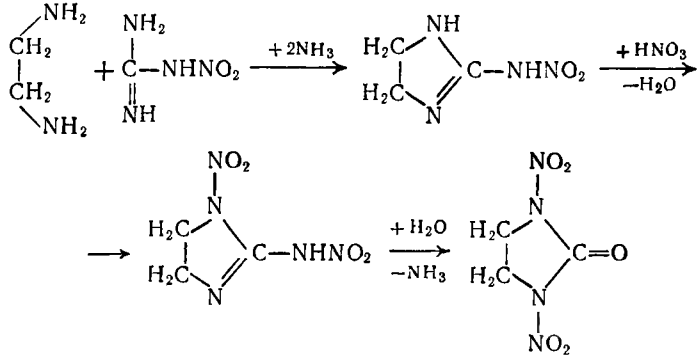
I



II

Оба они являются инициирующими взрывчатыми веществами.

Под действием диаминов, таких, как этилендиамин, нитрогуанидин дает циклические производные, склонные к дальнейшему нитрованию до циклических нитрамидов [54]:



При восстановлении нитрогуанидин превращается вначале в нитрозогуанидин, а затем в аминогуанидин (гуанилгидразин). Последний используют для производства тетразена.

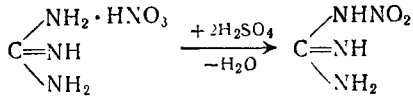
Нитрогуанидин при плавлении разлагается с выделением следующих продуктов [55] закиси азота, цианамида, меламина, циановой кислоты, циануровой кислоты (в результате полимеризации циановой кислоты) и других, еще не полностью идентифицированных веществ, включающих также конденсированные кольца триазина.

При температуре ниже точки плавления нитрогуанидин более стабилен. Он загорается с трудом и подвергается неполному взрывчатому разложению [56], что обусловливает низкую температуру взрыва, 90 °С по Потару [57]. Исходя из химического состава и удельной теплоемкости продуктов разложения, вычисленная температура взрывчатого разложения равна 2098 °С [56]. Скорость детонации нитрогуанидина, согласно Урбанскому [58] и Куку [59], для различных плотностей показана ниже:

Плотность	Скорость детонации в стальной трубке (d=27,34 мм) м/сек	Плотность	Скорость детонации в стальной трубке (d=27/34 мм), м/сек
0,80	4695	1,30	6195
0,95	5520	1,40	3300
1,10	6440	1,45	2640
1,20	6775	1,0	5460 [59]

Чувствительность к удару нитрогуанидина низкая [60, 61], он взрывается при падении груза 10 кгс с высоты 100 см [38], а его ртутная соль — с высоты 12,5 см Фугасность нитрогуанидина 290—300 мл, бризантность 16,5 мм.

Получение. Известно несколько способов получения нитрогуанидина [62—64], в промышленности применяют дегидратацию нитрата гуанидина серной кислотой [65, 66].



Процесс ведут в 95%-ной серной кислоте: 2,5 вес. ч. H_2SO_4 на 1 вес. ч. нитрата. Применение менее концентрированной кислоты или меньшего ее количества снижает выход нитрогуанидина. Концентрированная (более 95%) H_2SO_4 разлагает нитрогуанидин.

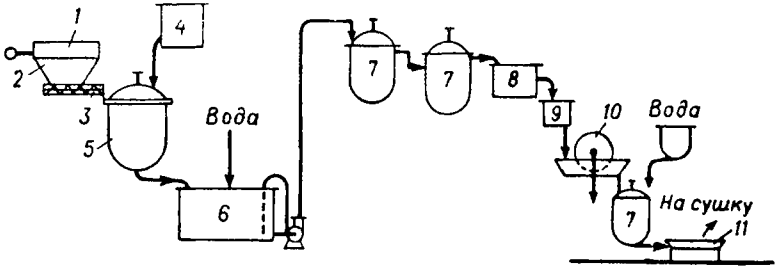


Рис. 90 Схема получения нитрогуанидина:
1 — сито, *2* — бункер; *3* — шнек питатель, *4* — дозировочный бак для кислот, *5* — дегидрататор (нитратор); *6* — бак-разбавитель; *7* — кристаллизаторы, *8* — холодильник· *9* — бак-питатель· *10* — вакуум фильтр, *11* — фильтр воронка

Оптимальная температура процесса 30°С, время реакции 10 мин. При более высокой температуре или большем времени процесса готовый продукт частично разлагается [67, 68]; исследована кинетика и механизм нитрования гуанидина через гуанидиннитрат.

Выделяют нитрогуанидин из реакционой массы при 0°С разбавлением отработанной серной кислоты до концентрации 18—20%.

Принципиальная схема производства нитрогуанидина показана на рис. 90.

Сухой гуанидиннитрат с качающегося сита подают в бункер и оттуда с помощью шнек-питателя в дегитрататор, наполненный 96—98%-ной H_2SO_4 Серной кислоты берут 2,5 вес. ч на 1 вес. ч гуанидиннитрата. Реакцию проводят при 30—35°С в течение 10 мин, затем массу спускают в бак-разбавитель, наполненный холодной водой. Разбавленная масса центробежным насосом подается в первый кристаллизатор, из которого перетекает во второй. Из второго кристаллизатора масса через холодильник поступает на барабанный вакуум-фильтр и оттуда в кристаллизатор, заполненный кипящей водой.

Перекристаллизацию ведут добавляя к горячему (95—98 °С) водному раствору нитрогуанидин, нитрат аммония и клей (что способствует медленной кристаллизации). Раствор при интенсивном перемешивании в течение часа охлаждают до 15—16 °С, при этом происходит кристаллизация нитрогуанидина в виде достаточно плотного осадка ($\rho = 0{,}8$), который отжимают на фильтре и сушат в пневматической сушилке. Полученный в такой форме нитрогуанидин используют для приготовления смесей с расплавленным тротилом.

Предложен способ получения нитрогуанидина, не содержащего серной кислоты [69]. Для этой цели нитрогуанидин сырец растворяют при нагревании в 5%-ной HNO_3 и выливают полученный горячий раствор в большое количество воды при 10—20 °С или быстро охлаждают его

Мощность производства нитрогуанидина в Германии во время второй мировой войны составляла ~ 3000 т в месяц. Расходные коэффициенты. 1,36 т нитрата гуанидина и 3,0 т 98%-ной серной кислоты на 1 т нитрогуанидина.

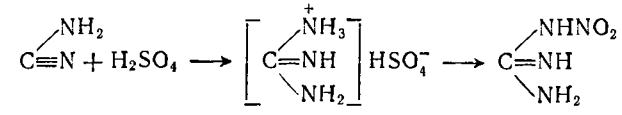
Урбанский [1] приводит другой вариант промышленного метода получения нитрогуанидина с использованием для разбавления нитромассы промывной воды и маточного раствора. Разбавление производят при 0 °С до концентрации H_2SO_4 20% и отделяют осадок на центрифуге с последующей промывкой его водой.

В работе [70] предложен способ денитрации и концентрирования разбавленной отработанной кислоты с целью возвращения ее в цикл.

Затем нитрогуанидин растворяют в 14—16 ч кипящей смеси воды и маточного раствора от первой кристаллизации. Полученный раствор нейтрализуют аммиаком и инжектируют в горячем состоянии (~ 100 °С) в сосуд, находящийся под вакуумом, благодаря чему происходит понижение температуры до 45 °С и выделение кристаллов нитрогуанидина. Кристаллы отжимают на центрифуге до остаточной влажности 6%, а маточный раствор возвращают в цикл. Полученный таким образом нитрогуанидин имеет форму легких кристаллов.

Если требуются еще более мелкие кристаллы для использования нитрогуанидина как взрывчатого вещества, то раствор быстро испаряют под вакуумом.

Известен еще ряд методов получения нитрогуанидина. Один из них описан в патенте [71] Сущность этого метода состоит в действии безводной азотной кислоты на сульфат гуанидина, который, в свою очередь, получают обработкой дицианамида серной кислотой



Аналогичный метод предложен Обертейном [64], согласно которому дицианамид нагреванием с 60%-ной серной кислотой при 150 °С переводят в сульфат гуанидина Полученную массу (без выделения из нее сульфата гуанидина) об-

рабатывают безводной HNO_3 (с 30%-ным избытком) при 25 °С. Выход нитрогуанидина по этому способу составляет 91%, температура плавления его 257 °С.

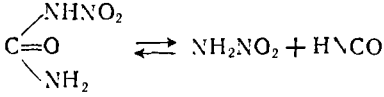
Показана возможность получения нитрата гуанидина действием нитрата аммония на цианогуанидин при использовании 10% ного избытка нитрата аммония [72]

НИТРОМОЧЕВИНА

Нитромочевина $O_2NNHCONH_2$ — кристаллический продукт с температурой плавления 159 °С (с разложением) [1].

Получают нитромочевину так же, как нитрогуанидин, действием серной кислоты на нитрат мочевины. Еще в 1915 г. нитромочевину предложили использовать как взрывчатое вещество [73], однако этому препятствует ее низкая стабильность. Влажная нитромочевина разлагается уже при 60 °С с выделением закиси азота.

В водном растворе или в растворе концентрированной серной кислоты нитромочевина гидролизуется, давая нитрамин и циановую кислоту [74].

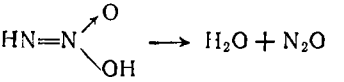


Реакция обратима, так как нитрамин в водном растворе, соединяясь с циановой кислотой, образует нитромочевину.

Нитрамин (т пл 72—73 °С с разложением) получают разложением нитромочевины [75—79] Полагают, что нитрамин находится в растворе нитрата аммония в избытке серной кислоты в результате дегидратации этой соли:

$$NH_4NO_3 \longrightarrow NH_2NO_2 + H_2O$$

Так, при нагревании раствора нитрата аммония в серной кислоте при 90—120 °С отгоняется HNO_3, а при 150 °С — закись азота, являющаяся продуктом разложения нитрамина [55] В щелочном растворе нитрамин разлагается через образование *аци* формы

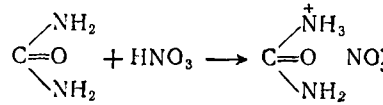


Газообразный аммиак разлагает нитромочевину [77].

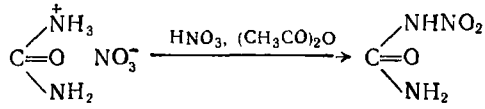
В работе [38] показано, что нитромочевина является более мощным взрывчатым веществом, чем нитрогуанидин. Она дает расширение в бомбе Трауцля 310 мл.

Нитромочевина образует соли калия, серебра, ртути [75], аммония [78]. Соли серебра и ртути значительно более чувствительны к удару, чем нитромочевина [38].

Получают нитромочевину, подобно нитрогуанидину, через нитрат мочевины, который образуется очень легко при действии на мочевину разбавленной азотной кислоты [79]:



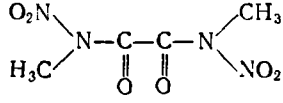
Нитрат мочевины хорошо растворим в воде и довольно гигроскопичен [80]. Превратить его в нитромочевину можно действием серной кислоты или смеси концентрированной азотной кислоты с уксусным ангидридом [81]:



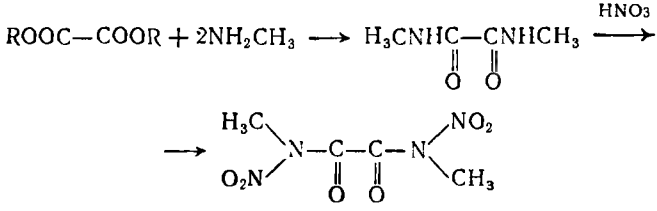
Вследствие низкой стабильности нитромочевины пытаются использовать ее алкилпроизводные [82—86]. Например, динитродиметилмочевина в сочетании с нитроцеллюлозой предложена для получения пластичных композиций [87].

N-НИТРОПРОИЗВОДНЫЕ ОКСАМИДА

N,N'-Динитро-*N,N'*-диметилоксамид [1] — кристаллическое вещество с температурой плавления 124 °С. Его формула:



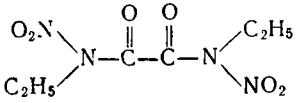
Динитродиметилоксамид был получен в 1883 г. [88] действием безводной азотной кислоты на *N,N'*-диметилоксамид. Последний получают взаимодействием метиламина с метил- или этилоксалатом:



Динитродиметилоксамид разлагается концентрированной азотной кислотой, а также при кипячении с водным раствором аммиака или гидроокиси бария, образуя соответствующую метиленнитраминную соль. Длительное кипячение приводит к полному разложению динитродиметилоксамида до щавелевой кислоты и метилнитрамина. Однако термическая стойкость продукта очень высокая. Так, подобно тротилу, он выдерживает нагревание при 100 °С в течение 30 суток [89]. Чувствительность его к удару также низкая, он не взрывается при падении груза 5 кгс с высоты 90 см [90]. Скорость детонации в оловянной трубке ($d = 21$ мм) при $\rho = 1{,}33$ составляет 7130 м/сек. Расширение в бомбе Трауцля 370 мл.

Динитродиметилоксамид образует эвтектические смеси: с 37% тэна (т. пл. 100,5 °С) и с 45% пикриновой кислоты (т. пл. 78,6 °С).

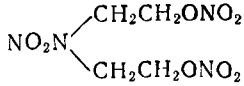
N,N'-Динитро-*N,N'*-диэтилоксамид



кристаллическое вещество с температурой плавления 34—35 °С имеет аналогичные химические свойства. Его взрывчатые характеристики значительно ниже, например, расширение в бомбе Трауцля составляет всего 220 мл.

ДИЭТАНОЛНИТРАМИНДИНИТРАТ

N-Диэтанол-*N*-нитраминдинитрат (дина)



был впервые получен в 1942 г. Райтом [91], который в течение последующих лет значительно усовершенствовал первоначальный способ получения. Взрывчатые свойства дина близки к свойствам гексогена.

В США с 1944 г. начали получать этот продукт на небольшой установке. Предполагалось значительное расширение производства дина и использование для этой цели установок по производству гексогена [8]. Дина применяли для снаряжения детонаторов морских орудий. Использование для снаряжения других объектов оказалось невозможным вследствие недостаточной стойкости, высокой чувствительности к удару и низкой температуры плавления.

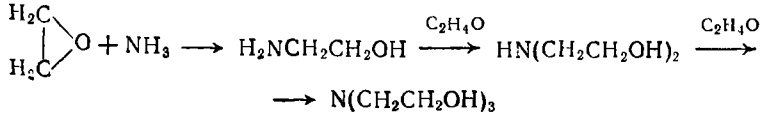
Дина представляет собой кристаллический продукт, имеющий плотность 1,67, насыпную плотность 0,8—0,9; температуру плавления 49,5—51,5 °С, теплоту плавления 23,5 ккал/кг, теплоемкость 0,38 ккал/(кг · °С). Продукт негигроскопичен и нелетуч.

Концентрированная серная кислота разлагает дина даже при 0 °С. 10% раствор щелочи вызывает разложение, но значительно более медленное. В сухом состоянии чистый продукт достаточно стоек, в водной же среде и особенно в кипящей воде дина медленно разлагается (за 6 ч разлагается ~30%).

Дина, в отличие от тэна и гексогена, хорошо пластифицирует нитроцеллюлозу и может заменить в порохах нитроглицерин.

Взрывчатые свойства дина: теплота взрывчатого разложения 1250 ккал/кг, скорость детонации 7350 м/сек (при $\rho = 1{,}47$). Чувствительность к удару и трению несколько меньше, чем у тэна, но больше, чем у гексогена.

Получают дина [92, 93] нитрованием диэтаноламина. Диэтаноламин образуется при конденсации окиси этилена с аммиаком:

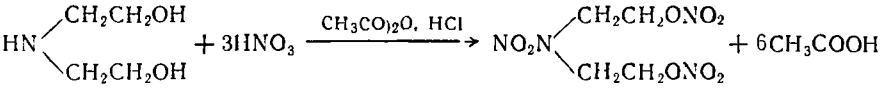


Конденсацию проводят при 60 °С под давлением. Присутствие моно- и триэтаноламинов при нитровании диэтаноламина нежелательно вследствие получения из них нестабильных продуктов. Выделение и очистку диэтаноламина производят вакуум-разгонкой, при этом отбирают фракцию, кипящую при остаточном давлении 10 мм рт. ст. в пределах 145—153 °С.

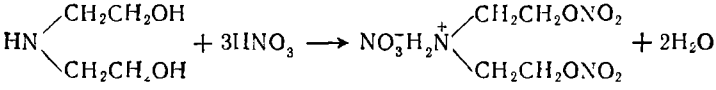
Обычное нитрование диэтаноламина приводит к образованию солей динитрата диэтаноламина, нитрование же в присутствии хлора как катализатора приводит к образованию дина. Каталитическое действие хлора на процесс образования *N*-нитраминов из вторичных аминов открыто Райтом и применено им для синтеза дина [91, 92, 94].

Нитрование диэтаноламина проводят 98%-ной азотной кислотой (не содержащей окислов азота) при 20—30 °С в присутствии уксусного ангидрида и хлористого водорода в качестве катализатора [94]. Вместо хлористого водорода можно брать его соли, например хлорид цинка.

В присутствии катализатора выход составляет ~ 90%, без катализатора выход мал. Процесс протекает по уравнению:

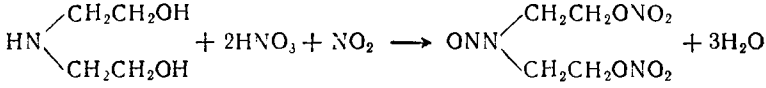


В отсутствие катализатора происходит лишь образование азотнокислой соли эфира:



Полученная соль представляет собой кристаллическое вещество с температурой плавления 125 °С, она нестабильна, легко теряет HNO_3, обладает высокой гигроскопичностью, хорошо растворима в воде.

Если нитрование вести азотной кислотой, содержащей окислы азота, то образуется динитрат диэтанол-*N*-нитрозоамина по уравнению:



Полученное нитрозосоединение нестойко и легко разлагается с образованием окислов азота, которые в свою очередь способствуют разложению основного продукта. Нитрозопроизводное может быть переведено в дина окислением группы NO до NO_2

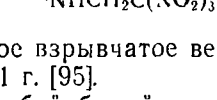
Технология получения дина. Первой стадией процесса является нитрование, которое осуществляют в нитраторе. В нитратор заливают уксусный ангидрид и к нему при перемешивании добавляют HNO_3 и диэтаноламин (HNO_3 берут на 10% больше теоретически необходимого количества). Катализатор (0,02 моль на 1 моль диэтаноламина) вносят в уксусный ангидрид в начале процесса в

виде насыщенного раствора HCl в диэтаноламине. Уксусного ангидрида берут 12 моль на 1 моль диэтаноламина. Компоненты сливают при 5—10 °С и затем выдерживают 10 мин при 40 °С. По окончании процесса, с целью снижения коррозии аппаратуры, реакционную смесь продувают воздухом для удаления нитрозилхлорида. Затем массу из нитратора спускают в бак с холодной водой, чтобы снизить концентрацию отработанной кислоты до 30%. При этом часть примесей переходит в раствор. Полученные кристаллы отжимают, промывают водой и раствором NaOH до pH = 5,6 ÷ 6,3. Отжатый продукт переносят в кипящую воду и в течение 15 мин обрабатывают острым паром.

Расплавленный дина отделяют от горячего водного слоя и выливают в ацетон, взятый в количестве, необходимом для полного растворения. Полученный теплый ацетоновый раствор в алюминиевом сосуде с мешалкой разбавляют двумя объемами воды, содержащей 0,25% аммиака, и при непрекращающемся перемешивании дают охладиться до 20—25 °С. При этом происходит кристаллизация дина [92—94].

N, *N'*-БИС(β, β, β-ТРИНИТРОЭТИЛ)МОЧЕВИНА

N,*N'*-Бис(β,β,β-тринитроэтил)карбамид или *N*,*N'*-бис-(β,β,β-тринитроэтил)мочевина (БТЭМ):



Это мощное бризантное взрывчатое вещество, впервые полученное Веттерхольмом в 1951 г. [95].

БТЭМ представляет собой белый аморфный порошок с размерами частиц от 20 до 140 мкм и температурой плавления 101 °С [95, 96], плотность 1,792 [95, 96], насыпная плотность 500—600 г/л [96]. БТЭМ плохо растворим в воде (0,008 г/100 г при 25 °С), бензоле, хлороформе, диоксане, практически нерастворим в четыреххлористом углероде, имеет среднюю растворимость в метаноле и ацетоне (~17,5 г/100 г при 25 °С) и очень хорошо растворим в диметилформамиде и диметилсульфоксиде (при 25 °С более 50 г/100 г). Теплота сгорания БТЭМ 602,5 ккал/моль при 25 °С [97] или 1645 кал/г, теплота образования — 70 ккал/моль [96].

БТЭМ достаточно стабильное вещество. Ниже приведены значения потери 1% веса при выдержке 1 г взрывчатого вещества в термостате [95, 96]:

	Температура, °С	Выдержка, г
БТЭМ	80	700
БТЭМ	100	53
Нитроглицерин	80	27
Тэн	109	310
Тротил	119	6200

Чувствительность к удару при падении груза 2 кгс с высоты 30 см составляет 50—60% [95, 96] и практически равна чувствительности гексогена. БТЭМ имеет нулевой кислородный баланс

$$C_5H_6O_{13}N_8 \longrightarrow 5CO_2 + 3H_2O + 4N_2$$

благодаря чему он является высокобризантным взрывчатым веществом.

Скорость детонации БТЭМ 8000 м/с при $\rho = 1{,}62$ [96].

Обжатие свинцовых столбиков высотой 60 мм, диаметром 40 мм, зарядом 35 г составляет 26 мм [95]; расширение в свинцовой бомбе 465 мл.

БТЭМ предложена Веттерхольмом для применения как самостоятельное взрывчатое вещество [95], а также как основа пластичных ВВ [96] и безопасных ВВ, содержащих гидрофильный гель БТЭМ и нитрат [98]. БТЭМ может быть получен взаимодействием водного раствора тринитроэтилового спирта и насыщенного раствора мочевины:

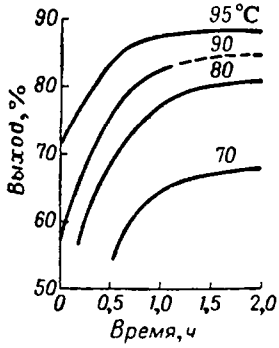


Рис. 91 Выход БТЭМ из тринитроэтилового спирта и мочевины в водном растворе (20%-ный избыток мочевины, 1 *М* раствор нитроформа).

$$2(NO_2)_3CCH_2OH + NH_2CONH_2 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow (NO_2)_3CCH_2NHCONHCH_2C(NO_2)_3$$

При повышенной температуре через короткий промежуток времени начинается осаждение бистринитроэтилмочевины [99] Выход зависит от времени нагревания и температуры (рис. 91).

Последующие работы показали, что БТЭМ можно получить из диметилолмочевины и нитроформа с выходом 0,5% [100]:

$$2HCHO + NH_2CONH_2 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow HOCH_2NHCONHCH_2OH \text{ диметилолмочевина}$$

$$2(NO_2)_3CH + HOCH_2NHCONHCH_2OH \longrightarrow$$
$$\longrightarrow [(NO_2)_3CCH_2NH]_2OC$$

Технический продукт содержит примеси

RNHCONHCH$_2$NHCONHR и RNHCONHCH$_2$NHCONHCH$_2$NHCONHR

где R = —CH$_2$C(NO$_2$)$_3$, которые хуже, чем БТЭМ, растворимы в метаноле, и их отделяют дробной кристаллизацией технического продукта из этого растворителя [96]

Согласно данным Веттерхольма [96], в Швеции в 1964 г была смонтирована полупромышленная установка получения БТЭМ производительностью 30 кг/ч. Процесс проводится в аппаратах непрерывного действия за исключением основного реактора, работающего периодически.

Основной реактор представляет собой емкость с мешалкой, рассчитанную на получение 150 кг БТЭМ в одну операцию Под ним расположен чан-приемник и сгуститель концентратор непре-

рывного действия для пятиступенчатой противоточной промывки. Далее продукт поступает на вращающийся вакуум-фильтр непрерывного действия и затем в пневматическую сушилку также непрерывного действия.

На отдельных стадиях процесса концентрация БТЭМ в реакционной массе составляет в реакторе 20—25%, после промывки 30—32% после вакуум-фильтра 70% и после сушки 92—95%. Однако, как указывает Веттерхольм, сушка может обеспечить и полное (100%) удаление влаги. Практический выход составляет 85—86%.

Интересной и выгодной особенностью процесса является отсутствие отработанной кислоты. Маточные растворы содержат лишь очень небольшие количества химических соединений, поэтому их можно спускать в канализацию.

ЛИТЕРАТУРА

1 Urbanski T., Chemistry and Technology of Explosives, v. III, Oxford — London, 1967
2 Hierst E L et al., согласно Lamberton A. H, Quart Rev, 5, 75 (1951).
3 Brian R C, Lamberton A. H., J. Chem Soc (London), 1949, 1633.
4 Lamberton A, Lindley C., Speakman J., J. Chem Soc. (London), 1949, 1650
5 Traube W, Ann der Chem, 300, 81 (1898).
6 Urbanski T, Zacharewicz J, Wiad. Techn. Uzbr., 18, 16 (1932); Urbanski T, Wesolowski T., ibid, 18, 28 (1932)
7 Franchimont A P. H, Klobbie E A., Rec. trav. chim., 5, 280 (1886); 7, 17, 239 (1888)
8 Chemistry (ed W A Hayes Little), p IV, Boston, 1948, p 35
9 Robertson A J B, Trans Faraday Soc, 44, 627 (1949).
10 Hale G C, J Am Chem Soc, 47, 2754 (1925), пат. США 2011578, 1935
11 Fischeronill H, Mém. poudres, 30, 89 (1948).
12 Bachmann W, Horton W., Jenner E., J. Am. Chem Soc, 72, № 7, 3132 (1950)
13 Bachmann W, Abst Warit Res, 7, 314 (1948)
14 Schweitzer C E, J Org Chem, 15, 471 (1950)
15 Bachmann W. E, J Am Chem Soc., 73, 2769 (1951).
16 McKay A F, Chem Rev, 51, № 2, 301 (1952)
17 Jonsselin L, C r, 85, 548 (1877); 88, 814, 1086 (1879).
18 Пат ФРГ 1079518, 1960
19 Vieille P, Mém poudres, 11, 173 (1901).
20 Recchi V, Z. ges Schiess- u Sprengstoffw, 1, 286 (1906).
21 Desseigne G, Andriffren A., Mém. poudres, 35, 15 (1953).
22 Bryden J. H., Burkhardt L. A, Hughes E M., Acta Crystallogr, 9, № 7, 573 (1956); Ripper E, Krien G, Explosivstoffe, 17, 145 (1969).
23 Пат ФРГ 1004090, 1955, C, 128, № 38, 10657 (1957).
24 Desvergnes L, Mém poudres, 19, 217 (1922); Chim. et ind., 22, 37 (1930).
25 Davis T. L., J. Am Chem. Soc., 44, 868 (1929); The Chemistry of Powder and Explosives, New York, 1943
26 Пат США 3086896, 1963
27 Ostojic V, Technica, 12, № 5, 66 (1957).
28 Pritchard E J, Wright G F, Canad. J Res, 25B, 257 (1947).
29 Urbanski T, Skrzynecki J, Roczn Chem, 16, 353 (1936).
30 Barton S. S, Ross H. H., Wright G. F., J. Am. Chem. Soc., 73, 220 (1951).

31 Kirkwood M N, Wright G. E, J Org. Chem, **18,** № 6, 629 (1953).
32 Kumber W D., Sah P. T, J Org Chem, **18,** 669 (1953)
33 McKay A. F., Picard Y P, Brunet P. E, Canad. J. Chem, **29,** № 9, 746 (1951).
34 Pelizzari G, Gazz chim. ital, **21,** II, 405 (1891)
35. Franchimont A P N, Rec trav chim, **10,** 231 (1891); **13,** 308 (1894)
36 Thiele J, Ann der Chem, **270,** 1 (1892)
37. Amos A A, Cooper P. D, Nishizawa E, Wright G F, Canad J Chem, **39,** № 9, 1787 (1961).
38 Urbanski T, Kapuścinski Z., Wojciechowski W., Wiad. Techn Uzbr, **1V,** 35 (1935).
39 Barton S S, Hall R H, Wright G F., J. Am. Chem Soc., **73,** 2201 (1951)
40 Baly E C C, Desch C M J Chem Soc (London), **93,** 1747 (1918)
41. Jones R. N, Thorn G D Canad J Res, **27B,** 828 (1949)
42 Richards R E, Yorke R W, Trans Faraday Soc, **54,** № 3 321 (1958)
43 Kirkwood M W, Wright G F, J. Org Chem, **18,** 629 (1953).
44 Kumler W D, Sah P P., J Org Chem, **18,** 669, 676 (1953).
45 Vries J. H, Gantz E S, J. Am Chem Soc, **76,** 1008 (1954).
46. Bellamy L J, The Infra-red Spectra of Complex Molecules, London 1958
47 Kumler W. D, J Am. Chem Soc, **75,** 3092 (1953), **76,** 814 (1954)
48 Bonner T. G, Lockhart J C, J Chem. Soc (London), **1958,** 3852
49. McKay A F., Wright G F., J Am. Chem Soc, **69,** 3028 (1947).
50 Wright G F, in· H Gilman's Organic Chemistry, v III, New York, 1959, p 957
51. Davis T L, Elderfield R C, J Am Chem Soc., **55,** 731 (1933).
52. Philips R., Williams J, J Am Chem Soc, **50,** 2465 (1928)
53 Lieber F, Sherman E, Henry R, Cohen J, J Am Chem Soc, **73,** 2327 (1951); Lieben E, Sherman E, Patinkin S, ibid, **73,** 2329 (1951).
54 McKay A F, Wright G F, J Am Chem. Soc, **70,** 430 (1948).
55. Davis T L, Abrams A J J, J Am Chem Soc, **47,** 1043 (1925).
56 Muraour H, Aunis G, Mém poudres, **25,** 91 (1932/33).
57. Patart G, Mém poudres, **13,** 153 (1905/6)
58 Urbanski T, Kapuścinski Z, Wiad Techn Uzbr, **38,** 525 (1939)
59 Cook M A, The Science of High Explosives, New York, 1958
60. Médard L, Mém poudres, **33,** 113 (1951)
61. Dutour M, Mém poudres, **31,** 73 (1949)
62 Watt G W, Makosky R C, Ind Eng Chem, 46, 2599 (1954)
63 Wright G F, Canad J Chem, **30,** № 1 62 (1952)
64 Aubertein P Mém poudres, **30,** 143 (1948)
65 Bouriol G, Mém poudres, **32,** 11 (1952)
66 Simkins R, Williams G, J Chem Soc (London), **1952,** 3086, **1953,** 1386
67. Kirkwood M W, Wright G F, Canad J Chem, **35,** 527 (1957)
68 Gagnon P E Boivin J. L, Dickson P A, Canad J Chem, **36,** 737 (1958)
69 Пат ФРГ 1013556, 1955
70. Пат США 2842594 1958
71 Швецк пат 87381 1917
72 Bourjol G., Dumoulid G, Mém poudres, **39,** 97 (1957)
73 Badische Anilin u Soda Fabrik repu пат 303929, 1915
74 David T. L, Blanchard K, C, J Am Chem, Soc, **51,** 1790 (1929).
75 Thiele J, Lachman A, Ann der Chem, **288,** 267 (1895)
76 Marlies C. A Ia Mer V K, Greenspan J, Inorganic Synthesis, v I, New York 1939, p 68
77. Bell P. P, Wilson G I, Trans Faraday Soc, **46,** 407 (1950).
78 Hantzsch A, Wiegner G, Z physik. Chem, **61,** 485 (1908)
79 Clusius K, Helv Chim Acta, **44,** 1149 (1961); Горенбейн Е Я., Сухан В В, ЖНХ, **10,** 1701 (1965).

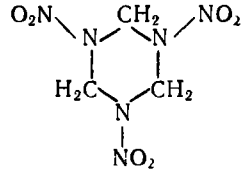
80 Mizushima Y., Nagagama S., J. Ind. Expl. Soc. Japan, 18, 244 (1957).
81 K. Shiino, Senzo Oinuma, J. Ind. Expl. Soc. Japan, 25, № 12, 534 (1964).
82 K. Shiino, Senzo Oinuma, J. Ind. Expl. Soc. Japan, 29, № 5, 347 (1968).
83 K. Shiino, J. Ind. Expl. Soc. Japan, 29, № 5, 343 (1968).
84 K. Shiino, Senzo Oinuma, J. Ind. Expl. Soc. Japan, 29, № 5, 338 (1968).
85 Пат. США 3035062, 1962
86 Пат. США 3097239, 1963
87. K. Shiino, Senzo Oinuma, J. Ind. Expl. Soc. Japan, 21, № 6, 351 (1960).
88 Franchimont A. P. N., Rec. trav. chim., 2, 96 (1882); 4, 196 (1885), 13, 308 (1894).
89. Hald A., Becker Г., Dittmar P., Z. ges. Schiess- u. Sprengstoffw., 30, 66, 105 (1935).
90 Urbanski T., Wiad. Techn. Uzbr., IV, 3 (1935)
91. Wright G. F., Canad. J. Res., 26B, 89, 114, 138, 257, 271, 294 (1948); 27B, 218, 462, 469, 489, 503, 520, (1949); 29B, 767 (1951).
92 Desseigne G., Mém. poudres, 32, 117 (1950); 35, 117 (1953).
93 Канад. пат. 479929, 1952
94 Chute W., Herring K., Toombs L., Wright G., Canad. J. Res., 26B, № 1, 89 (1948)
95. Wetterholm A., пат. ФРГ 934694, 1955, шведск. приоритет 1951.
96 Wetterholm A., Svensk kem. tidskr., 76, № 11, 628 (1964).
97. Young J., Keith J., Stehle P., Dzomback W., Hunt H., Ind. Eng. Chem., 48, 1375 (1956).
98 Wetterholm A., C. r., 31-e Congres Int. Chim., Liege, 1958
99 Schenek R., Wetterholm A., шведск. пат. 148217, 1954.
100 Qnadflieg T., шведск. пат. 187838, 1964, пат. США 3000939, 1961; 3097239, 1963

ГЛАВА 13

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НИТРОПРОИЗВОДНЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ АМИНОВ

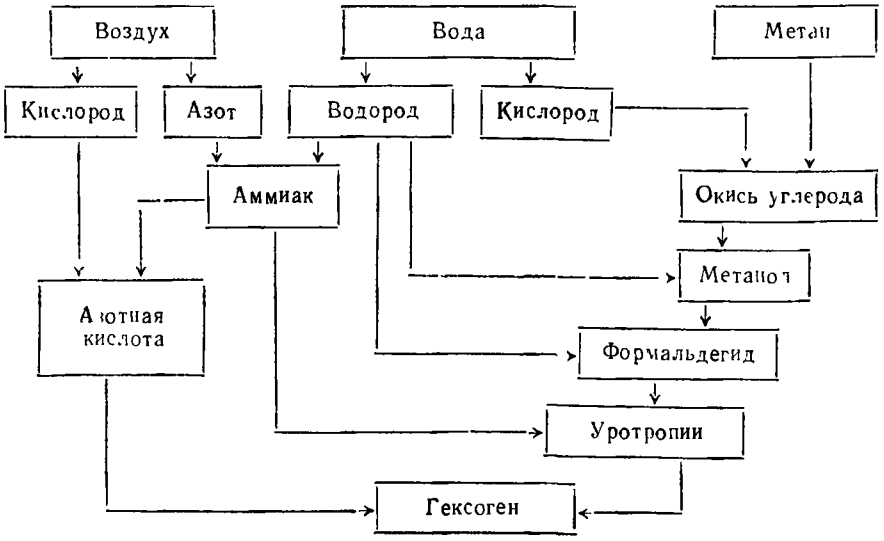
ГЕКСОГЕН

Гексоген (циклотриметилентринитрамин) является одним из наиболее мощных взрывчатых веществ, введенных на вооружение во второй мировой войне всеми воевавшими странами:



В настоящее время чистый гексоген, а также взрывчатые смеси и ракетные топлива на его основе широко применяются для снаряжения боеприпасов в вооруженных силах НАТО [1].

Гексоген характеризуется высокой бризантностью и стойкостью. Технология его производства сравнительно проста, а сырьевая база практически неограничена, так как исходное сырье — уротропин и азотная кислота — в конечном счете получают из природного или попутного газа, воздуха и воды. Ниже показана схема получения гексогена из воздуха, воды и газа:



Впервые гексоген был получен в 1897 г. Ленце В 1899 г. Геннинг [2] взял патент на способ получения его через динитрат уротропина, считая, что гексоген должен обладать лекарственными свойствами. В 1920 г. Герц [3] предложил получать гексоген непосредственным нитрованием уротропина концентрированной азотной кислотой и показал, что он является взрывчатым веществом. С этого времени начинается исследование способов получения гексогена и изучение его взрывчатых свойств.

Уже к 1932—1933 гг. в Англии [4] и, по-видимому, в других странах началось производство гексогена по способу Герца на установках непрерывного действия. В последующие годы и особенно во время второй мировой войны был разработан еще ряд способов. Производство гексогена во время второй мировой войны достигло в Англии 360, в США 350, в Германии 334 т/сут. Всего за вторую мировую войну только в Германии было изготовлено 113 тыс. т гексогена.

В Японии гексоген применяли в смеси с тринитроанизолом. Так, состав типа «94» содержал 60% тринитроанизола и 40% гексогена. Гексоген в смеси с другими взрывчатыми веществами применяли в различных видах боеприпасов — артиллерийских снарядах, авиационных бомбах, морских минах и торпедах. Большинство составов суррогатных взрывчатых веществ содержало 10—30% гексогена.

Разработка способов получения и использования гексогена проводилась также во Франции [5—8], Бельгии, Испании, Швеции и Швейцарии [9].

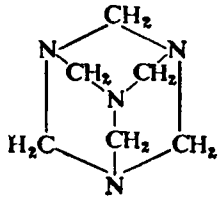
Химия процессов получения, свойства и применение

Гексоген может быть получен нитролизом уротропина.

Уротропин (гексаметилентетрамин, тетразаадамантан) — насыщенное соединение, обладающее характерной для адамантанов склонностью к сублимации. Впервые получен А М Бутлеровым в 1859 г

Исследования методом электронной дифракции [10] показали, что пространственная структура молекулы уротропина построена из четырех циклогексановых колец в форме кресла, симметрично расположенных в молекуле Длины связей C—N и C—H соответственно равны 1,48 и 1,09 Å, а углы C—N—C и H—C—H 109,5° и 109,28°.

Атомы азота и углерода находятся в состоянии sp^3-гибридизации Все атомы азота равноценны, каждый из них имеет свободную пару электронов, что обусловливает приобретение атомами азота нуклеофильных свойств Пространственно свободная пара электронов в молекуле уротропина расположена таким образом, что может сочетаться с электрофильными реагентами Указанное достаточно полно отражается структурной формулой, предложенной для уротропина Дуденом и Шарфом·

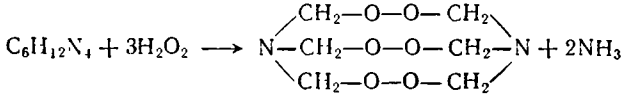


Уротропин представляет собой белый кристаллический порошок, сладковатый на вкус. Стоек при хранении на воздухе. При нагревании выше 100 °С небольшое количество его возгоняется с частичным разложением, причем образуется метиламин. В вакууме он возгоняется при 230—270 °С почти без разложения.

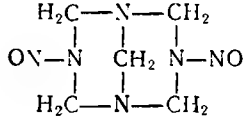
Ниже показана растворимость уротропина при 20 °С в различных растворителях (г/100 г растворителя):

Вода	167
Этанол	
абсолютный	2,89
90%-ный	5,58
Бензол	0,23
Ксилол	0,14

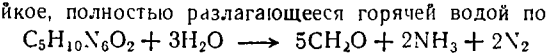
Уротропин способен взаимодействовать с перекисью водорода в присутствии лимонной или азотной кислоты, образуя гексаметилентрипероксиддиамин (инициирующее взрывчатое вещество)



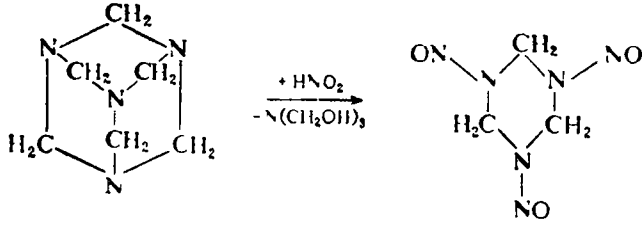
При действии на гексаметилентетрамин окислов азота [11] или водного раствора нитрита натрия и серной кислоты получается динитрозопентаметилентетрамин [12]



вещество нестойкое, полностью разлагающееся горячей водой по схеме:



Более глубокая реакция взаимодействия уротропина с азотистой кислотой приводит к образованию тринитрозоциклотриметилентриамина:



По Бахману [13, 14] для образования динитрозопентаметилентетрамина требуется среда с pH = 3, а для тринитрозоциклотриметилентриамина — среда с pH = 1

Уротропин — слабое основание, способное образовывать соли с кислотами. Известны его моно- и динитрат, моносульфат, иодгидрат, триацетат, пикрат и солеобразные комплексы с бромом и иодом состава $[C_6H_{12}N_4 \cdot 2Hal]^{2+} \cdot 2Hal^-$, теряющее при нагревании или длительном хранении молекулу галогена с образованием $[C_6H_{12}N_4 \cdot Hal]^+ Hal^-$, и комплексы с галогеналкилами, алкилнитратами, ацетамидом [15]. С некоторыми соединениями уротропин

дает соли с четырьмя эквивалентами кислот. Например, он образует динитраттетраиодид [16]

$$[C_6H_{12}N_4 \cdot 2I \cdot 2H]^{4+} \cdot 2NO_3^- \cdot 2I^-$$

Соляная и концентрированная серная кислоты полностью разлагают уротропин по уравнению:

$$C_6H_{12}N_4 + 4H_2SO_4 + 6H_2O \longrightarrow 6CH_2O + 4NH_4HSO_4$$

Используя потенциометрическое титрование, Тода [17] нашел, что при взаимодействии уротропина с водными растворами соляной кислоты происходит образование $[C_6H_{12}N_4H]^+Cl^-$ и затем $[C_6H_{12}N_4 \cdot 2H]^{2+} \cdot Cl^-$, однако хлоргидрат и дихлоргидрат уротропина хорошо растворимы в реакционной среде и не выпадают в осадок. В случае менее склонных к гидролизу гомологов уротропина 1,3-диазаадамантана [18] и 1,3,5 триазаадамантана [19] удается выделить устойчивые соли с 1 и 2 моль HCl, хорошо растворимые в воде и сильно гигроскопичные соединения.

Таким образом, можно предположить, что в растворах любых кислот уротропин образует соли. Однако полученные соединения более или менее стабильны лишь в твердом состоянии. Их растворы гидролизуются с полным разрушением уротропиновой структуры [17, 20].

Наибольший интерес представляет взаимодействие уротропина с азотной кислотой различной концентрации.

Азотная кислота в виде слабого спиртового раствора образует с уротропином нитрат $C_6H_{12}N_4 \cdot HNO_3$, представляющий собой кристаллическое вещество, легко растворимое в воде. Водный раствор его имеет нейтральную реакцию. При действии слабой азотной кислоты (50%-ной) на водный раствор уротропина образуется динитрат уротропина $C_6H_{12}N_4 \cdot 2HNO_3$.

Для получения динитрата уротропина 1 вес. ч. уротропина растворяют в 1,5 вес. ч. воды и при 15—20 °С и перемешивании добавляют 50—60%-ную HNO_3 в количестве, необходимом для получения динитрата уротропина и отработанной кислоты с концентрацией 20% HNO_3. Такая кислота растворяет минимальное количество динитрата уротропина. Полученные кристаллы отфильтровывают от отработанной кислоты, промывают 50% водным раствором спирта и сушат при 60 °С. Выход 95% от теоретического.

Динитрат уротропина — белое кристаллическое вещество с температурой плавления 165 °С (с разложением). Он легко растворяется в воде. Раствор вследствие гидролиза имеет сильнокислую реакцию и при стоянии разлагается с выделением формальдегида.

В азотной кислоте концентрации менее 10 и более 30% растворимость динитрата уротропина высокая, а в 20%-ной HNO_3 — минимальная, что и используют при синтезе для выделения его из маточного раствора азотной кислоты.

Динитрат уротропина нерастворим в спирте, эфире, хлороформе, ацетоне, четыреххлористом углероде. На воздухе он медленно разлагается с выделением азотной кислоты. Динитрат гигроскопичен; кристаллы его могут содержать до 20% воды. При сушке влажных кристаллов вместе с кристаллизационной водой улетучивается азотная кислота. Сушка (обезвоживание) кристаллов на практике осуществляется промывкой их спиртом.

Динитрат уротропина — взрывчатое вещество с температурой вспышки 190 °С, расширение в бомбе Трауцля 190 мл. Чувствительность его к механическим воздействиям несколько выше, чем у тротила.

Образование динитрата уротропина, по-видимому, происходит при всех концентрациях азотной кислоты и мгновенно, но в концентрированной азотной кислоте он подвергается дальнейшим превращениям, а в слабой кислоте выкристаллизовывается из раствора и выводится из сферы реакции.

Взаимодействие динитрата гексаметилентетрамина с концентрированной азотной кислотой при низких температурах (—50 ÷ —60 °С) приводит к образованию нитрата 1,3-динитро-1,3,5-триазапентана (I) и метиленбис-1-(3,5-динитро-1,3,5-триазациклогексана) (II) [21]:

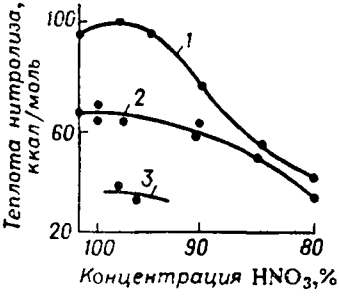
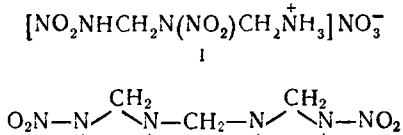
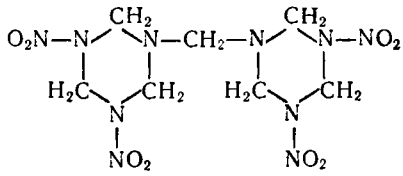


Рис. 92 Влияние концентрации азотной кислоты на теплоту нитролиза уротропина и динитрата уротропина с учетом теплоты побочных процессов

1 — нитролиз уротропина при 20 °С; *2* — нитролиз уротропина при 35,5 °С; *3* — нитролиз динитрата уротропина при 35,5 °С



I



II

В условиях более высоких температур образуется гексоген.

При нитролизе уротропина до гексогена концентрированной азотной кислотой (97,5%) выделяется 88 ккал/моль тепла, при нитролизе нитрата уротропина — 69,2 ккал/моль, а при нитролизе динитрата — только 41,7 ккал/моль [22] Образование динитрата уротропина из уротропина и азотной кислоты протекает с тепловым эффектом 33,5 ккал/моль, мононитрат уротропина превращается в динитрат с выделением 15,7 ккал/моль (рис 92). Во время нитрования 85%-ной азотной кислотой при 35,5 °С выделившееся количество тепла соответствует образованию практически только динитрата уротропина.

На этом основании высказано предположение [22], что в первой стадии нитролиза уротропина образуется его динитрат, а затем уже гексоген. Однако, к сожалению, эта работа содержит ряд методических ошибок, а рассуждения авторов противоречат закону Гесса.

Важным преимуществом динитрата уротропина как промежуточного продукта для получения гексогена является возможность получения его не только из сухого уротропина, а также из раствора после конденсации его из формальдегида и аммиака, минуя стадию выделения из раствора и сушки уротропина.

Однако метод получения гексогена через динитрат уротропина [24] не нашел практического применения вследствие трудности работы с динитратом уротропина, недостаточной его стойкости и растворимости в воде. Кроме того в настоящее время выделение кристаллического уротропина не вызывает трудностей, а синтез его из аммиака и формальдегида ведут к паровой фазе.

Азотная кислота концентрации 60—80% разлагает уротропин, более концентрированная кислота превращает его в гексоген. С увеличением концентрации HNO_3 выход гексогена увеличивается (рис. 93) [23, 25]. Отсюда следует, что для получения гексогена практически необходимо применять азотную кислоту концентрации не ниже 93%.

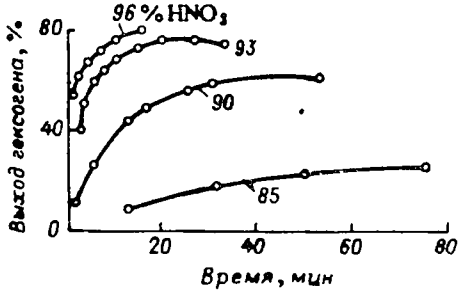


Рис. 93. Влияние концентрации азотной кислоты на скорость образования гексогена.

На выход гексогена при нитровании концентрированной азотной кислотой существенно влияют окислы азота, которые вызывают окисление и нитрозирование уротропина. Поэтому для нитролиза применяют азотную кислоту, содержащую не более 0,5% окислов азота.

Оптимальная температура нитролиза уротропина азотной кислотой 20 °С, повышение ее способствует развитию окислительных процессов и приводит к уменьшению выхода гексогена. Максимальный выход при этой температуре составляет ~80% по уротропину.

При тщательном проведении процесса и наблюдении за скоростью добавления уротропина (в целях устранения местного разложения) удалось получить выход 83%. Процесс проводился с использованием 21 моль 99,5—99,9%-ной HNO_3 на 1 моль уротропина при 20—25 °С в течение более 30 мин. По окончании смещения компонентов реакционную смесь выливали в воду [13].

Установлено [26], что скорость нитролиза гексаметилентетрамина азотной кислотой возрастает с увеличением модуля (рис. 94).

При всех концентрациях азотной кислоты (вплоть до 88%) получались максимальные выходы гексогена (~80%) при условии достаточно высокого мольного отношения $HNO_3/C_6H_{12}N_4$. Минимальное мольное отношение для максимального выхода увеличивается примерно от 26 : 1 при 97%-ной кислоте до 110 : 1 при 88%-ной кислоте. Скорость нитролиза возрастает пропорционально увеличению мольного количества азотной кислоты (рис. 95).

При соответствующем подборе мольного отношения $HNO_3/C_6H_{12}N_4$ можно получить одинаковую скорость нитролиза, применяя азотную кислоту различной концентрации (рис. 96). При очень больших мольных отношениях $HNO_3/C_6H_{12}N_4$ выход гексогена по HNO_3 прямо пропорционален количеству взятого уротропина и не

зависит от концентрации азотной кислоты (более 88% HNO_3) (см. рис. 96).

На практике высокие мольные отношения $HNO_3/C_6H_{12}N_4$ резко увеличивают стоимость гексогена, и поэтому нитролиз уротропина

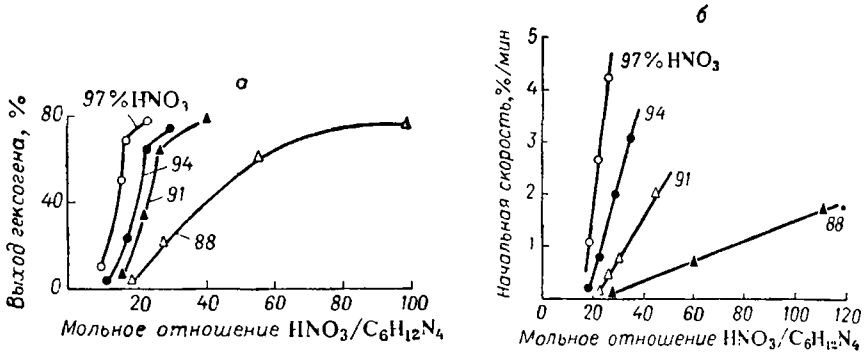


Рис. 94. Зависимость выхода (*а*) и начальной скорости образования (*б*) гексогена от мольного отношения $HNO_3/C_6H_{12}N_4$ при различной концентрации азотной кислоты.

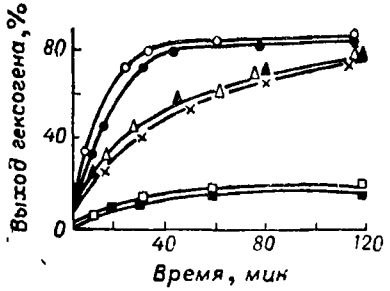


Рис. 95. Влияние отношения $HNO_3/C_6H_{12}N_4$ на скорость образования гексогена.

Концентрация HNO_3, %	Мольное отношение $HNO_3/C_6H_{12}N_4$
○ 97	26
● 94	35
△ 97	22
▲ 91	45
× 88	100
□ 94	18
■ 91	22

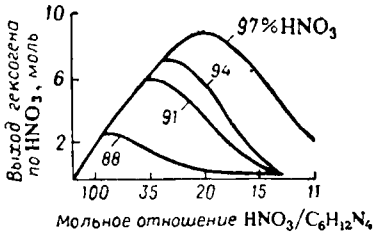
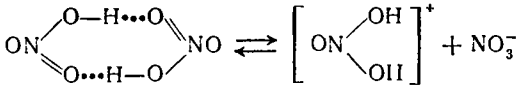


Рис. 96. Влияние отношения $HNO_3/C_6H_{12}N_4$ на выход гексогена по расходу азотной кислоты.

проводят при мольном отношении 20—24, что соответствует 10—12 вес. ч. 98%-ной азотной кислоты на 1 вес. ч уротропина. Такое количество азотной кислоты не обеспечивает максимального выхода, но повышать его за счет увеличения расхода азотной кислоты экономически нецелесообразно.

На основании того факта, что максимальный выход гексогена получается лишь при большом избытке азотной кислоты и что этот избыток резко увели-

чивается по мере снижения концентрации кислоты, Врум и Уинклер [26] сделали вывод, что концентрация активного нитрующего агента, находящегося в кислоте, невелика и уменьшается по мере снижения концентрации кислоты. Авторы считают, что активным нитрующим агентом является азотнокислый катион (нитроцидий-ион) $NO(OH)_2^+$, образующийся из бимолекулярной HNO_3:



В пользу этого предположения они приводят график (рис. 97), на котором кривая изменения концентрации нитроцидий иона совпадает с кривой скорости образования гексогена для различных концентраций азотной кислоты. На рис. 97 показано также изменение интенсивности полосы инфракрасного спектра поглощения 1017 мкм с концентрацией азотной кислоты согласно определениям Дальмона и Фремана, которые приписывают эту полосу ассоциированным молекулам кислоты.

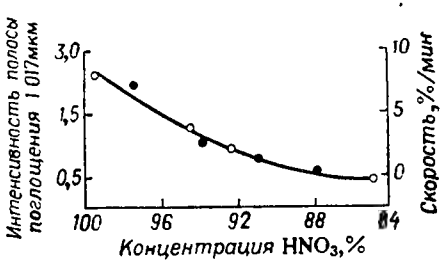


Рис. 97. Влияние концентрации азотной кислоты на концентрацию нитроцидий-иона и начальную скорость образования гексогена.

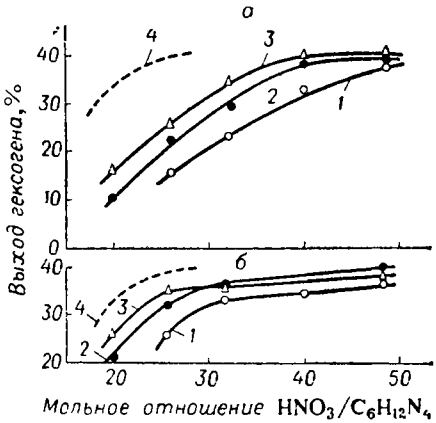


Рис. 98. Влияние отношения $HNO_3/C_6H_{12}N_4$ на выход гексогена в уксусной кислоте при 1 °С (*а*) и 30 °С (*б*)

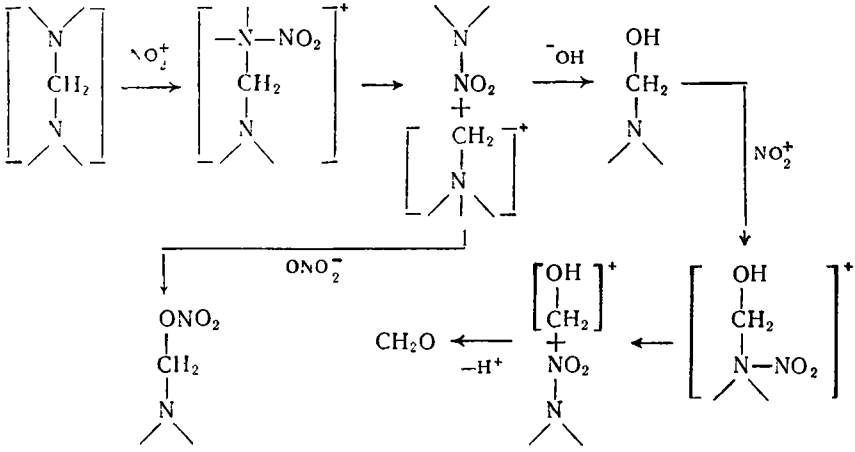
Мольное отношение $CH_3COOH/C_6H_{12}N_4$: *1* — 10 : 5, *2* — 6 . 4, *3* — 4 : 3; *4* — 0.

К аналогичному выводу приходят Уинклер и Кирш [26], показавшие, что уксусная кислота снижает скорость нитролиза и выход гексогена (рис. 98). Вредное действие уксусной кислоты авторы объясняют уменьшением концентрации нитрующего агента (нитрацидий-иона).

Синг [27] пытался на основе электронной теории объяснить механизм нитролиза уротропина концентрированной азотной кислотой с образованием гексогена. В основу предполагаемого механизма нитролиза Синг положил данные о наличии у атомов азота уротропина электрофильных свойств [10].

Райт [28] также считает, что в реакции нитролиза уротропина участвует ион нитрония или его сольваты. Последовательное расщепление молекулы уротропина связано с генерированием карбаммоний-иона $\left[CH_2{-}N\right]^+$ из находящегося в реакционной среде в виде сольватированного аминов иона нитрония $\left[NCH_2{-}\overset{|}{N}{-}NO_2\right]^+$. Если карбаммоний ион захватывает нитрат ион (ONO_2^-), то он стабилизируется в виде азотнокислого эфира $O_2NO{-}CH_2{-}N$, но если

он захватывает ион гидроксила, то образующийся метаноламин сам захватывается ионом нитрония. Этот новый сложный ион $\left[HOCH_2—\underset{\displaystyle NO_2}{\overset{|}{N}}—NO_2\right]^+$ распадается на нитрамин и карбоксоний-ион $[HO—CH_2]^+$, который теряет протон и превращается в формальдегид.



Реакция нитролиза уротропина может быть в общем виде написана следующим образом [29]:

$$C_6H_{12}N_4 + 4HNO_3 \longrightarrow (CH_2NNO_2)_3 + 3CH_2O + NH_4NO_3$$

Однако малый выход гексогена и большой расход азотной кислоты свидетельствуют о том, что эта реакция значительно сложнее и сопровождается побочными процессами.

Авторы работ [29, 30] считают, что этим процессом является гидролиз уротропина:

$$C_6H_{12}N_4 + 6H_2O \longrightarrow NH_3 + 6CH_2O$$

Исследование побочных продуктов, образующихся при синтезе гексогена, показало присутствие в концентрированной отработанной кислоте некоторого количества метилендинитрата $CH_2(ONO_2)_2$. На основании этого предположили, что нитролиз уротропина протекает по следующим схемам [31, 32]:

$$C_6H_{12}N_4 + 10HNO_3 \longrightarrow (CH_2NNO_2)_3 + 3CH_2(ONO_2)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$$

$$C_6H_{12}N_4 + 6HNO_3 \longrightarrow (CH_2NNO_2)_3 + N(CH_2ONO_2)_3 + 3H_2O$$

$$C_6H_{12}N_4 + 8HNO_3 \longrightarrow 2N(CH_2ONO_2)_3 + 2NH_4NO_3$$

Побочные продукты сравнительно стойки в концентрированной отработанной кислоте, но при стоянии или при разбавлении водой они омыляются:

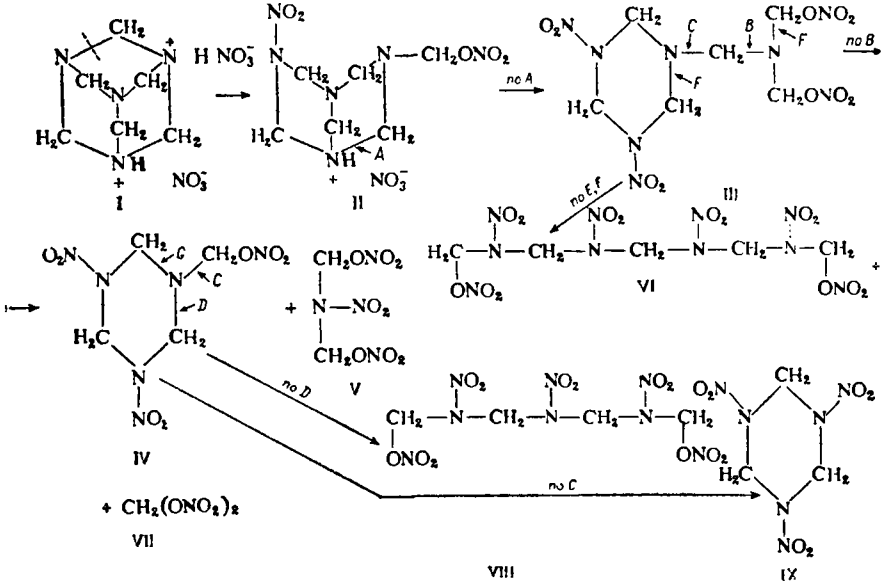
$$CH_2(ONO_2)_2 + H_2O \longrightarrow CH_2O + 2HNO_3$$

$$N(CH_2ONO_2)_3 + 3H_2O \longrightarrow 3CH_2O + 2HNO_3 + NH_4NO_3$$

Формальдегид обнаруживается в разбавленной кислоте по запаху и легко может быть отогнан из нейтрализованного раствора при нагревании.

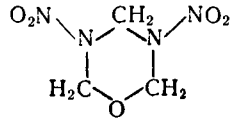
Новейшие исследования показали, что нитролиз уротропина азотной кислотой — очень сложный процесс, проходящий ступенчато с последовательным разрывом связей N—C через серию промежуточных продуктов При этом последние, наряду с гексогеном, дают также побочные продукты, которые, в свою очередь, склонны к превращениям в более простые соединения [33, 34].

Схема процесса выглядит как ряд последовательных реакций нитрования третичного амина. Нитролиз начинается с атаки азотной кислотой динитрата уротропина (I). В результате этого происходит последовательный разрыв связей N—C с образованием NNO_2- и ONO_2-производных:



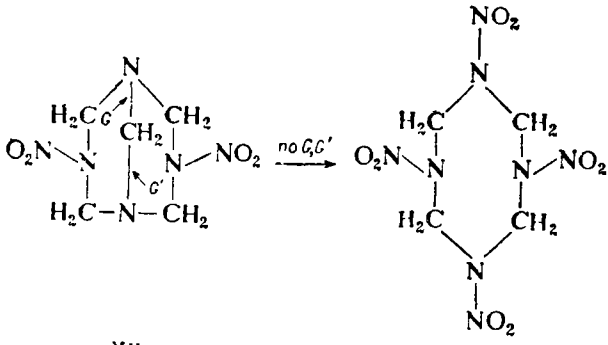
Соединения (II) и (III) — гипотетические, остальные продукты выделены [25, 33—35]

Сингг [27] дает аналогичную схему нитролиза уротропина, в которой, однако, промежуточный продукт (III) находится в состоянии иона. Кроме того, схема дополнена продуктом (X) — 3,5-динитро-1-окса-3,5-диазациклогексаном, образующимся при нитролизе двух связей *D* и *G* в соединении (IV)



X (т. пл. 97 °C)

а также продуктом (XI) — октогеном, образующимся при нитролизе продукта (II). Согласно Райту и Чуту [25, 36], образование октогена идет через образование соединения (XII) — 3,7-динитро-1,3,5,7-тетразациклооктана (динитропентаметилентетрамин, ДПТ, т. пл. 213 °С):



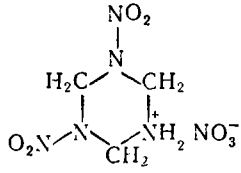
XII XI

Соединение (XII) — ДПТ при разрыве связей по *G* и *H* дает линейный продукт (VI) — очень чувствительный к удару.

В работе [25] показано, что выходу ДПТ способствует увеличение избытка азотной кислоты и снижение времени нитролиза. Авторы работы [25] полагают, что выходы ДПТ и гексогена взаимосвязаны, что обусловлено одним общим предшествующим соединением, возможно динитратом уротропина.

Нитролиз уротропина абсолютной азотной кислотой приводит к образованию гексогена (выход 80%) и ДПТ (выход 18%). Последний после отфильтровывания гексогена может быть выделен нейтрализацией фильтрата до pH = 5 и последующим экстрагированием эфиром [29]. Однако ДПТ образуется, по-видимому, не при нитролизе уротропина, а при нейтрализации разбавленной отработанной кислоты за счет взаимодействия простейших продуктов нитролиза.

Нитролиз уротропина или его динитрата при низкой температуре (—40 °С) приводит к образованию соединения (XIII) — 3,5 динитро-1,3,5 триазациклогексан-1-нитрата [26, 37, 38]

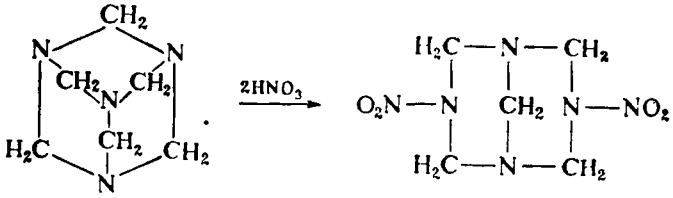


XIII (т. пл. 98—99 °С)

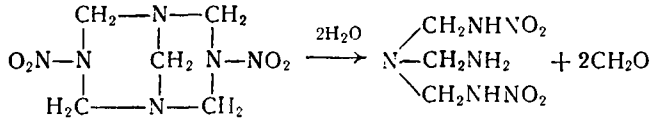
которое при действии концентрированной азотной кислоты или уксусного ангидрида превращается в гексоген, а при действии слабого раствора щелочи — в бициклический продукт.

Даниг [21], Берман [36] и Чут [37] показали, что продукт (XIII) образуется в момент разбавления при кислом гидролизе промежуточного соединения (III) с разрывом по связи *C*.

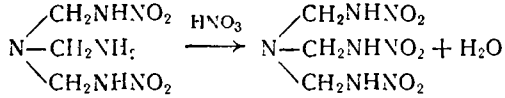
Образование ДПТ — первая побочная реакция при нитролизе уротропина концентрированной азотной кислотой [39]



В растворе азотной кислоты ДПТ ведет себя как двукислотное основание и преобразуется в первичный нитрамин

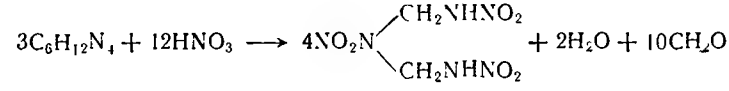


который затем превращается в динитротриаминотриметиламин. Последний в определенных условиях нитролиза преобразуется частично в тринитротриаминотриметиламин.



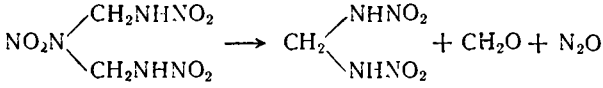
Это вещество относительно стойко на холоду, но при 60 °С разлагается, выделяя формальдегид и аммиак.

Одновременно с ДПТ и продуктами его превращения нитролиз уротропина сопровождается образованием тринитродиаминодиметиламина [ТДА] по реакции.

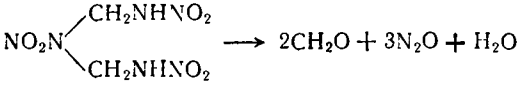


Этот продукт, в отличие от предыдущего, не растворяется в воде. Поэтому при выделении гексогена из нитромассы разбавлением водой выделяется и ТДА, являющийся примесью нестабилизованного гексогена. В некоторых случаях количество этого вещества достигает 10%.

Тринитродиаминодиметиламин при низкой температуре медленно переходит в раствор, превращаясь в растворимый первичный нитрамид — метилендинитрамин:

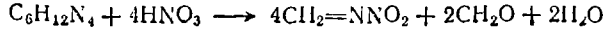


При повышенной температуре (до 75—80 °С) процесс идет более глубоко по реакции



При стабилизации гексогена происходит уничтожение этого вещества.

Третьим побочным продуктом нитролиза уротропина является метиленнитрамин (или нитроиминометан) $CH_2{=}NNO_2$ (мономер гексогена):



Это соединение существует только в растворе и легко разлагается по уравнению

$$CH_2{=}NNO_2 \longrightarrow CH_2O + N_2O$$

Черрноне [39] рассматривает гексоген как тример метиленнитрамина, большую химическую стойкость которого приписывает его циклической структуре Он указывает следующие условия образования гексогена и сопровождающих его продуктов

Гексоген образуется преимущественно при отношении уротропина к азотной кислоте 1 : 8÷1 : 30 (или модуле 8—30), при концентрации кислоты больше 95% и температуре нитролиза выше 10 °С; продукта не получается при модуле ниже 4 или более 500 и концентрации азотной кислоты менее 85%

Тринитродиаминодиметиламин (ТДА) образуется преимущественно при модуле 8—20, концентрации азотной кислоты более 97% и температуре выше 10 °С с максимальным выходом ~10%, продукта не получается при модуле менее 4 или более 500 и концентрации кислоты менее 95%

Динитропентаметилентетрамин (ДПТ) образуется в более разбавленных кислотах, максимальный выход достигается при 85% кислоте и модуле ниже 10 (при модуле 3,5 выход составляет 65%) Выход увеличивается при снижении температуры нитролиза

Метиленнитрамин не образуется, если концентрация азотной кислоты меньше 95% или модуль меньше 10 При повышении модуля до 300 метиленнитрамина образуется больше, чем гексогена, а при модуле 700—800 выход его достигает 70% по метиленовым группам С повышением температуры выход продукта увеличивается

Итак, выход тринитродиаминодиметиламина определяется практически теми же параметрами, что выход гексогена Однако максимальный выход этого продукта невелик (10%) Условия, препятствующие образованию динитропентаметилентетрамина и увеличивающие выход гексогена (концентрированная кислота и высокий модуль), наиболее благоприятны для образования метиленнитрамина, и наоборот Максимальный выход гексогена получается в условиях при которых кривые выхода ДПТ и повышения выхода метиленнитрамина пересекаются

Таким образом, низкий выход гексогена, который наблюдается при нитролизе уротропина азотной кислотой, можно объяснить одновременным образованием ДПТ и метиленнитрамина

При действии слабой азотной кислоты на уротропин происходит либо гидролиз (при действии 80—90%-ной кислоты), либо образование соли (концентрация кислоты менее 80%). В первом случае образуются метилендиамин, триаминотриметиламин и диаминодиметиламин (максимальный выход этих соединений достигает 80%), во втором — динитрат уротропина При очень малых концентрациях HNO_3 (менее 15%) выход динитрата уменьшается вследствие растворимости его в воде

Гексоген, образовавшийся при нитролизе уротропина, будет почти полностью растворен в отработанной кислоте. С целью его выделения полученный раствор необходимо разбавить до концентрации HNO_3 не более 50—52%, при которой растворимость гексогена ничтожна. Разбавление водой можно осуществить двумя путями: или выливая полученный раствор в необходимое количество воды, или приливая воду к раствору гексогена.

При первом способе гексоген выделяется в виде очень мелких кристаллов, что сильно затрудняет дальнейшую работу с ним (трудно фильтруется, забивает фильтры). При втором же способе отработанную кислоту разбавляют водой постепенно и выделение гексогена происходит не столь быстро, что способствует образованию более крупных его кристаллов.

Этот способ несколько осложняется тем обстоятельством, что кроме гексогена в отработанной кислоте содержатся побочные продукты синтеза, разлагающиеся при разбавлении водой, как указано выше, до формальдегида. Последний энергично окисляется азотной кислотой концентрации 60—65%; выделяющаяся при этом теплота реакции может разогреть нитромассу и вызвать резкое ускорение ее разложения. Поэтому разбавление следует вести, тщательно соблюдая соответствующий температурный режим.

На практике этот процесс осуществляется в аппаратах непрерывного действия [4, 40]. Раствор гексогена вливают одновременно с разбавляющей его водой в аппарат, заполненный разбавленной кислотой. Полученная в результате разбавления 50—60% отработанная кислота нестабильна, так как содержит легко окисляющийся в этих условиях формальдегид. Для повышения стойкости отработанную кислоту нагревают до 60—65 °С, при этой температуре формальдегид полностью окисляется до CO_2. В производстве стабилизация отработанной кислоты нагреванием проводится одновременно с разбавлением ее водой для выделения гексогена, т. е. проводится «окислительная» кристаллизация, и этот метод называют окислительным [41].

В Италии на одном из заводов разбавление отработанной кислоты с целью осаждения гексогена производили при охлаждении. После отфильтровывания гексогена кислоту подвергали перегонке с целью выделения формальдегида [42]. Однако этот метод очень опасен вследствие чрезвычайной нестабильности отработанной кислоты

Вильсон [43] запатентовал способ получения крупных кристаллов гексогена, обладающих хорошей сыпучестью Способ заключается в добавлении к нитромассе (получаемой введением уротропина в концентрированную азотную кислоту) при перемешивании слабой (50—70%) азотной кислоты, содержащей небольшое количество нитрита натрия Процесс идет при 60—70 °С. При повышении температуры, регулируемой наружным охлаждением, побочные продукты начинают разлагаться Газообразные продукты разложения, содержащие большое количество окислов азота, удаляются через вентиляционную систему и улавливаются в абсорбционных установках.

Уничтожение побочного продукта реакции формальдегида окислением его азотной кислотой является одной из самых слабых сторон окислительного метода. Фактически выход гексогена из уротропина (считая на формальдегид, из которого получен уротропин) составляет всего 35—40%; остальное окисляется, что обусловливает большой непроизводительный расход азотной кислоты.

Этот недостаток несколько устраняется двухстадийным методом получения гексогена из уротропина или из формальдегида [24, 44] В первой стадии получают уротропин насыщением формалина газообразным аммиаком:

$$6CH_2O + 4NH_3 \rightleftarrows C_6H_{12}N_4 + 6H_2O$$

Уротропин при этом получается в виде 20—25%-ного раствора. При добавлении к раствору уротропина слабой азотной кислоты последний почти количественно выпадает из раствора в виде динитрата уротропина

$$C_6H_{12}N_4 + 2HNO_3 \longrightarrow C_6H_{12}N_4 \cdot 2HNO_3$$

Таким образом, операция выпаривания заменяется операцией осаждения, более дешевой и производительной. По этому же принципу оказалось возможным регенерировать формальдегид из отработанной кислоты. Отжатые кристаллы динитрата уротропина после промывки и сушки превращают в гексоген, используя на это значительно меньшее количество концентрированной азотной кислоты. Кроме того, выход гексогена может быть увеличен за счет формальдегида, содержащегося в разбавленной отработанной кислоте. С этой целью разбавление отработанной кислоты производят при низкой температуре (15—20 °С), а затем для предохранения формальдегида от окисления кислоту нейтрализуют аммиаком. При этом образуются уротропин и аммиачная селитра.

$$6CH_2O + 4NH_3 \rightleftharpoons C_6H_{12}N_4 + 6H_2O$$

$$HNO_3 + NH_3 \longrightarrow NH_4NO_3$$

Уротропин слабой азотной кислотой высаживается в виде динитрата уротропина. Отфильтровавшая отработанная кислота представляет собой 50%-ный раствор аммиачной селитры и идет на упаривание. Однако (см. стр. 503) трудность работы с динитратом уротропина резко снижает преимущества указанного метода.

Во время второй мировой войны низкий выход гексогена, полученного окислительным методом, обусловил необходимость разработки более рентабельных методов его получения. Такие работы велись в Германии и в других странах [9, 45—49].

Одной из первых работ, направленных на повышение выхода гексогена, явился метод К (автор Кнофлер), в котором для более полного использования метиленовых групп уротропина в азотную кислоту добавляется аммиачная селитра. Последняя конденсируется с побочным продуктом реакции — формальдегидом, образуя гексоген. Процесс идет по двум реакциям

$$C_6H_{12}N_4 + 4HNO_3 \longrightarrow (CH_2NNO_2)_3 + 3CH_2O + NH_4NO_3$$

$$3CH_2O + 3NH_4NO_3 \longrightarrow (CH_2NNO_2)_3 + 6H_2O$$

суммарно:

$$C_6H_{12}N_4 + 4HNO_3 + 2NH_4NO_3 \longrightarrow 2(CH_2NNO_2)_3 + 6H_2O$$

Выход гексогена составляет 120% по уротропину или 60% по формальдегиду. Недостатком метода является большой расход азотной кислоты, необходимой для поддержания достаточной концентрации отработанной кислоты, а также трудность ее переработки из-за содержания в ней аммиачной селитры.

Последующим совершенствованием метода получения гексогена явилось применение уксусного ангидрида в качестве водоотнимающего средства. Это позволило резко сократить расход азотной кислоты и улучшить условия конденсации CH_2O с NH_4NO_3 за счет проведения реакции в среде безводной уксусной кислоты.

Метод получения гексогена с использованием уксусного ангидрида в Германии был представлен в двух вариантах КА и Е (автор Эльбе). По варианту КА в уксусный ангидрид дозируется раствор аммиачной селитры в азотной кислоте и динитрат уротропина. Реакция идет по уравнению:

$$C_6H_{12}N_4 \cdot 2HNO_3 + 2NH_4NO_3 \cdot 2HNO_3 + 6(CH_3CO)_2O \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 2(CH_2NNO_2)_3 + 12CH_3COOH$$

По второму варианту Е гексоген получают конденсацией параформальдегида с аммиачной селитрой в среде уксусного ангидрида по реакции:

$$(CH_2O)_n + 3NH_4NO_3 + 6(CH_3CO)_2O \longrightarrow (CH_2NNO_2)_3 + 12CH_3COOH$$

Реакция идет лучше, если применять фторид бора, который служит одновременно катализатором и водоотнимающим средством. С этой целью уксусный ангидрид предварительно насыщают фторидом бора, который при этом образует соединение $(CH_3CO)_2OBF_3$ [48].

Однако как по первому, так и по второму варианту гексоген получается с низкой температурой плавления (190—195 °С) из-за содержания примесей. Кроме того, регенерация отработанной кислоты по методу Е представляет большие трудности, связанные с необходимостью выделения катализатора.

Во время второй мировой войны в США, Канаде и Англии гексоген получали по методу Бахмана—Росса, аналогичному немецкому методу КА. Нитролиз уротропина проводили смесью азотной кислоты и уксусного ангидрида. Технологическое оформление процесса Бахмана несколько отличается от КА [50—53]. Гексоген получают смешением уксусного ангидрида с растворами уротропина в уксусной кислоте и аммиачной селитры в азотной кислоте. Использование раствора уротропина в уксусной кислоте вместо неудобного в обращении динитрата уротропина дает значительное преимущество методу Бахмана — Росса перед методом КА. Реакция идет по уравнению:

$$C_6H_{12}N_4 \cdot 3CH_3COOH + 2NH_4NO_3 \cdot 4HNO_3 + 6(CH_3CO)_2O \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 2(CH_2NNO_2)_3 + 15CH_3COOH$$

При этом выделяется 140 ккал/моль тепла. Энергия активации равна 12 ккал. Процесс идет в несколько стадий и сопровождается образованием побочных продуктов, которые при определенных условиях могут даже стать основными.

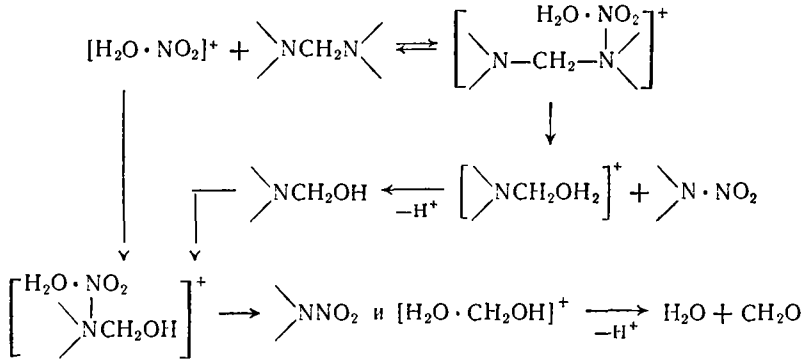
Вильямс и Уишклер [54], изучив влияние изменения концентрации азотной кислоты и нитрата аммония на выход гексогена при получении его из уротропина, мононитрата уротропина и динитрата уротропина (при 35 °С), определили, что энергия активации для этих исходных соединений составляет соответственно 11, 12 и 16,5 ккал. В то время как между двумя первыми показателями нет заметной разницы, показатель для динитрата уротропина значительно выше. На этом основании авторы утверждают, что динитрат уротропина не является промежуточным соединением при нитролизе уротропина в присутствии нитрата аммония и уксусного ангидрида.

К аналогичному выводу пришли авторы работы [22], определившие теплоты реакции взаимодействия HNO_3 и ее смесей с $(CH_3CO)_2O$ и NH_4NO_3 с уротропином, мононитратом уротропина и динитратом уротропина. Результаты их измерений свидетельствуют о том, что динитрат уротропина является промежуточным продуктом прямого нитролиза уротропина азотной кислотой до гексогена, а мононитрат уротропина — промежуточным продуктом при превращении уротропина в гексоген в присутствии $(CH_3CO)_2O$ и NH_4NO_3. Эта работа, как мы уже указывали (см. стр. 504), содержит принципиальные ошибки.

Уротропин почти мгновенно (в течение 5 с при 35 °С) вступает в реакцию нитролиза. При этом образуется одна молекула гексогена Добавление NH_4NO_3 приводит к образованию второй молекулы гексогена [55, 56]. Это показывает, что вторая молекула гексогена образуется из продуктов расщепления уротропина и нитрата аммония.

В настоящее время установлена возможность регенерации уротропина из формальдегида (конечного продукта расщепления) и нитрата аммония в кислой среде. Кроме того, Райт [28] считает, что в безводной системе, где присутствует уксусный ангидрид, реакция нитролиза идет как с ионом нитрония, так и с ионом нитроцидия по схеме:

$$4HNO_3 \rightleftarrows 2[H_2O \cdot NO_2]^+ + 2NO_3^-$$

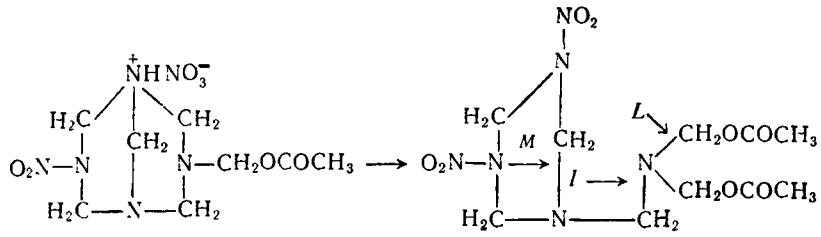


При этом ион нитроцидия приводит к побочным продуктам с гидроксиметильными группами на концах цепи, а ион нитрония — к их сложным эфирам.

В системах с большим содержанием уксусной кислоты присутствует больше соли нитроцидия, чем соли нитрония, и поэтому образование сложных эфиров сводится к минимуму. Однако в системах с уксусным ангидридом образуются и ионы ацетония, также дающие сложные эфиры. Этерификация тормозится нитратом аммония.

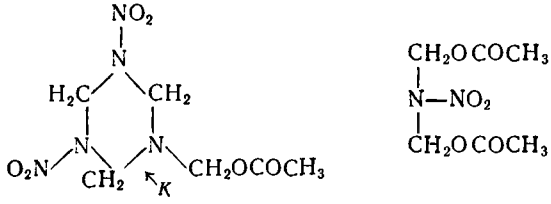
Механизм образования гексогена из уротропина в присутствии уксусного ангидрида отличается от механизма нитролиза чистой азотной кислотой: промежуточные продукты синтеза — спирты этерифицируются не азотной кислотой, а уксусным ангидридом.

В присутствии уксусного ангидрида уротропин превращается в продукты (XIV) и затем (XV), аналогичные продуктам (II) и (III) (см. стр 509):



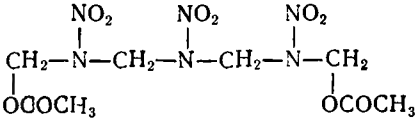
XIV XV

Нитролиз по связям *I* в продукте (XV) дает 1-ацетодиметил-3,5-динитро-1,3,5-триазациклогексан (XVI) и бис(ацетоксиметил)-нитрамин (XVII):



XVI XVII

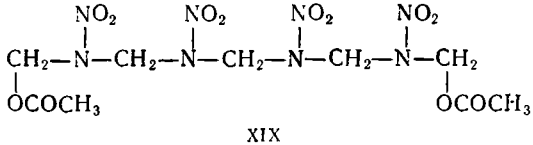
Продукт (XVI) при нитролизе по связи *K* превращается в линейный эфир нитрамина 1,7-диацетокси-2,4,6-тринитро-2,4,6-триазагептан (XVIII), так называемый BSX (т. пл. 154—155 °C):



XVIII

Это нестабильное высокочувствительное соединение содержится в гексогене-сырце в заметном количестве [51].

Продукт (XV) при нитролизе по связям *L* и *M* дает линейный продукт (XIX) — 1,9-диацетокси-2,4,6,8-тетранитро-2,4,6,8-тетразанонан (т. пл. 182,5—183,5 °C):



XIX

Райт с соавторами наблюдали [37, 38, 57—59], что в отсутствие нитрата аммония выход линейных нитраминов увеличивается за счет циклических соединений.

Если при нитролизе уротропина получается не ацетоэфир (XIV), а спирт, то при дальнейшем нитролизе он дает либо спирт,

аналогичный эфиру (XV) и затем эфиру (XVI), который дает гексоген, либо продукт (XII)—ДПТ, превращающийся в октоген.

Теоретические работы по механизму реакции нитролиза уротропина концентрированной азотной кислотой в присутствии NH_4NO_3 использованы в работе [60] с целью выявления факторов, влияющих на конструкцию промышленного реактора для получения гексогена по методу К.

Были выделены из схемы четыре основные реакции и исследована их кинетика.

$$C_6H_{12}N_4 + HNO_3 \xrightarrow{k_1} (CH_2NNO_2)_3 \quad (1)$$

$$CH_2O + NH_4NO_3 \xrightarrow{k_2} (CH_2NNO_2)_3 \quad (2)$$

$$(CH_2NNO_2)_3 \xrightarrow[\text{гидролиз}]{k_3} CH_2O + N_2O \quad (3)$$

$$CH_2O + NH_3 \xrightarrow{k_4} C_6H_{12}N_4 \quad (4)$$

Реакция (1) имеет высокую скорость уже при 20 °С, что позволяет осуществлять ее при этой температуре в первом отделении реактора. Скорость реакции

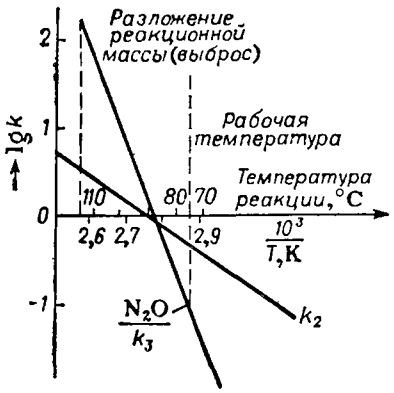


Рис. 99. Влияние температуры процесса на скорость реакции при нитролизе уротропина.

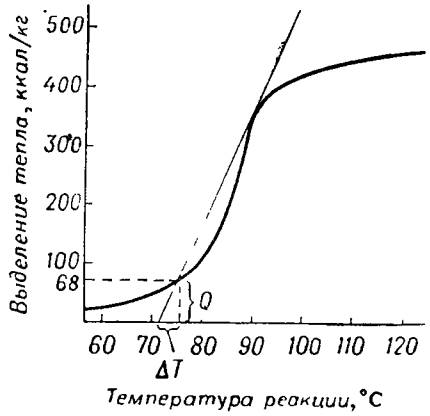


Рис. 100 Влияние температуры процесса на скорость тепловыделения.

(2), приводящей к синтезу второй молекулы гексогена, и скорость реакции (3), приводящей к полному распаду гексогена до N_2O, имеют один порядок (рис 99)

Диаграмма $\lg k - 1/T$ показывает, что при повышении температуры реакция (3) опережает реакцию (2) При этом, вследствие большого теплового эффекта реакции (3), возникает опасность резкого повышения температуры нитромассы. Техническая проблема состоит в том, чтобы выбрать такой температурный режим реактора, при котором скорость реакции (3) была бы значительно ниже скорости реакции (2). Скорость же реакции (2) должна быть достаточно высокой, чтобы иметь реактор небольшого объема, что важно для техники безопасности Этим условиям удовлетворяет температура 75 °С Для расчета теплообменной поверхности реактора определена температурная зависимость скорости тепловыделения при нитролизе уротропина, которая выражается S образной кривой, имеющей резкое ускорение при 75 °С (рис 100) Для поддержания теплового равновесия реактор должен иметь поверхность охлаждения F, гарантирующую полный теплоотвод Q не только при нормальном течении

процесса, но и при отклонении его в случае повышения температуры:

$$Q = KF\,\Delta t$$

где K — коэффициент теплопередачи, Δt — разность температур реакционной массы и охлаждающего агента

Эти температуры можно вычислить по рис. 100.

При получении гексогена по методу W (предложен в 1934 г. Вольфрамом) [25, 28, 47] исходным сырьем является формальдегид, который переводят в циклотриметилентриаминосульфонат калия, так называемую «белую соль», и затем последнюю нитруют до гексогена.

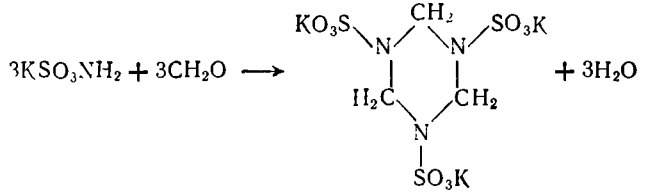
При действии аммиака на серный ангидрид образуется сульфаминовая кислота:

$$SO_3 + NH_3 \longrightarrow HSO_3NH_2$$

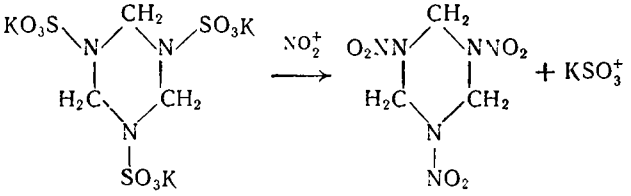
При взаимодействии сульфаминовой кислоты с карбонатом калия образуется калиевая соль сульфаминовой кислоты:

$$2HSO_3NH_2 + K_2CO_3 \longrightarrow 2KSO_3NH_2 + H_2O + CO_2$$

Затем идет конденсация калиевой соли сульфаминовой кислоты с формальдегидом с образованием «белой соли»:



При действии концентрированной серно-азотной кислотной смеси, содержащей свободный SO_3, на белую соль получается гексоген, который образуется в результате обмена калийсульфоний-катиона на ион нитрония [28]:



Выход гексогена составляет ~ 80%. Использование пятиокиси фосфора вместо трехокиси серы делает процесс более удобным, так как смесь азотной кислоты с пятиокисью фосфора реагирует менее бурно, чем ее смесь с трехокисью серы. При этом гексоген устойчив в фосфорной кислоте и неустойчив в серной [28].

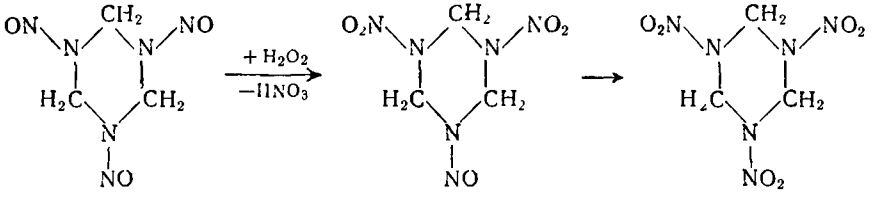
Разработаны способы [61] получения гексогена с выходом 90%. Достигается это обработкой уротропина азотной кислотой в присутствии P_2O_5 или уксусного ангидрида, аммиачной селитры и нитрата лития. В течение 25 мин при 65 °С уротропин (1 моль) прибавляют к смеси HNO_3 (4,15 моль), NH_4NO_3 (4,16 моль), $(CH_3CO)_2O$ (6,7 моль) и $Li(NO_3)_2$ (2,58 моль).

Предложен способ получения гексогена нитрованием уротропина раствором N_2O_5 в хлороформе, четыреххлористом углероде или дихлорпропилене [62]:

$$C_6H_{12}N_4 + 3N_2O_5 \longrightarrow (CH_2NNO_2)_3 + 3CH_2O + 2N_2O_3$$

Нитролиз в этом случае, по утверждению авторов, можно проводить как периодическим, так и непрерывным методами. При этом достигается высокий выход продукта.

Интересный метод получения химически чистого гексогена разработан в работе [63]. Исходным продуктом является 1,3,5-тринитрозо-1,3,5-триазациклогексан, который приготовляется из уротропина. Нитрозосоединение бурно реагирует (с воспламенением) с концентрированной азотной кислотой при комнатной температуре. Реакция идет спокойно при —40 °С. Авторы проводили окисление смесью 82 ч. 99%-ной HNO_3, 3 ч. H_2O_2 и 3,7 ч. H_2O. Этот раствор охлаждали до —40 °С и к нему постепенно при энергичном перемешивании прибавляли 1 ч. нитрозосоединения, которое при этом растворялось. При выливании полученного раствора в лед выпадает светло-желтый осадок — 1-нитрозо-3,5-динитро-1,3,5-триазациклогексан. Этот продукт, возвращенный в ту же окислительную смесь при —40 °С, после постепенного подогревания раствора до 20 °С превращается в химически чистый гексоген (т. пл. 205 °С) с выходом ~75% от теоретического. Таким образом, реакция превращения 1,3,5-тринитрозо-1,3,5-триазациклогексана в гексоген протекает следующим образом:



В патенте [64] исходным продуктом является 1,3,5-триацетилгексагидротриазин, обработка которого концентрированной азотной кислотой в начале процесса при 25 °С и в конце при 70 °С приводит к образованию гексогена. Предложены различные варианты нитролиза уротропина концентрированной азотной кислотой в присутствии NH_4NO_3 и $(CH_3CO)_2O$ [65—67].

Методы получения гексогена исследовались в различных странах: в США [9], Канаде [35, 37, 56, 58, 63, 68, 69], Франции [5—8], Японии [70].

Свойства гексогена. Гексоген представляет собой белые кристаллы без запаха и вкуса. Он является сильным ядом [63], поэтому при работе с ним необходимо строго соблюдать правила техники безопасности.

Плотность гексогена 1,816 г/см³, насыпная 0,8—0,9 кг/л. Прессованием под давлением 2000 кгс/см² достигается плотностью 1,73 г/см³. Температура плавления 204,5—205 °С *.

Технический продукт, полученный прямым нитролизом уротропина азотной кислотой, плавится при 202 °С, что соответствует содержанию примесей ~ 1%. Кипячением с азотной кислотой температура плавления гексогена может быть поднята до 203,5 °С, а многократная перекристаллизация его из уксусной кислоты повышает температуру плавления до 204,5—205 °С.

---

* Нестабильный полиморф гексогена может быть получен на микроскопических пластинках при перекристаллизации гексогена из высококипящих растворителей, таких, как тимол, нитробензол и тротил. Эта модификация не характерна, так как ее трудно получить и сохранить [76, 77].

В США технический гексоген получают двух типов тип А с температурой плавления 202—203 °С (полученный нитролизным методом) и тип В с температурой плавления 192—193 °С (полученный уксусноангидридным методом) [9].

Гексоген практически не гигроскопичен. Его коэффициент объемного расширения в интервале 20 и 100 °С равен 0,00025 $см^3/(г \cdot °С)$; удельная теплоемкость [кал/(г·°С)] при различных температурах [71]:

20 °С	0,298	100 °С	0,406
40 °С	0,331	120 °С	0,427
60 °С	0,360	140 °С	0,446
80 °С	0,384		

Теплота сгорания гексогена 2285 ккал/кг, или 507,3 ккал/моль, теплота образования 96 ккал/кг, или 21,3 ккал/моль.

Давление паров гексогена (см рт. ст.) при различных температурах [72]:

110 °С	$4{,}08 \cdot 10^{-5}$
121,0 °С	$1{,}04 \cdot 10^{-4}$
131,4 °С	$2{,}57 \cdot 10^{-4}$
138,5 °С	$4{,}00 \cdot 10^{-4}$

ИК- и УФ-спектры гексогена приведены в работе [73], $\mu = 5{,}78\ D$.

Гексоген плохо растворим в воде, эфире, спирте, хлороформе и слабой азотной кислоте. Хорошо растворим в ацетоне и концентрированной азотной кислоте. Растворимость гексогена в различных растворителях приведена в табл. 37, 38 [24, 30, 74, 75].

Таблица 37

Растворимость гексогена (г/100 г растворителя) [9, 78]

Растворитель	Температура, °С						
	0	20	30	40	60	80	100
Уксусная кислота							
50%-ная	—	—	0,12	—	0,50	1,25	—
100%-ная	—	—	0,41	—	1,35	2,60	—
Уксусный ангидрид	—	4,0	4,80	6,0	9,30	—	—
Ацетонитрил	—	—	12,0	16,2	24,6	33,0	—
Хлорбензол	0,20	0,33	0,41	0,56	—	—	—
Хлороформ	—	0,015	—	—	—	—	—
Циклогексанон	—	12,7 (25 °С)	—	—	—	—	25 (97 °С)
Циклопентанон	—	—	11,5 (28 °С)	—	—	—	37 (90 °С)
Диметилформамид	—	25,5	27,3	29,1	33,3	37,7	42,6
β-Этоксиэтилацетат	—	1,48	1,55	1,9	3,4	—	—
Метилацетат	—	2,95	3,30	4,10	6,5 (52 °С)	—	—
Трихлорэтилен	—	0,20	0,21	0,22	0,23 (52 °С)	—	—

Таблица 38

Растворимость гексогена (%)

Температур. °С	Метиловый спирт	Этиловый спирт	Изоамиловый спирт	Этиловый эфир	Ацетон	Бензол	Толуол	Четыреххлористый углерод	Вода	Нитробензол	Анилин	Мононитротолуол	Целлозольв	Метилцеллозольв	Карбитол	Метилкарбитол	Ацетилкарбитол	Бутилкарбитол
0	0,140	0,040	0,020	—	4,18	—	0,016	—	0,01	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	0,180	0,070	0,023	0,050	5,38	0,020	0,018	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
20	0,235	0,105	0,026	0,055	6,81	0,045	0,020	0,0013	0,07	—	—	—	—	—	—	—	—	—
25	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,6	2,8	2,6	3,1	1,5	1,6
30	0,325	0,155	0,040	0,075	8,38	0,055	0,025	0,0022	—	1,5	0,40	—	—	—	—	—	—	—
34	—	—	—	0,090	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
40	0,480	0,235	0,060	—	10,34	0,085	0,050	—	—	—	—	193	—	—	—	—	—	—
50	0,735	0,370	0,110	—	12,80	0,115	0,085	0,005	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
58	—	—	—	—	15,27	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
60	1,060	0,575	0,210	—	—	0,195	0,125	0,007	—	—	2,55	3,81	—	—	—	—	—	—
64,5	1,250	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
70	—	0,880	0,320	—	—	0,300	0,210	0,015	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
78,1	—	1,180	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
79,5	—	—	—	—	—	0,400	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
80	—	—	0,500	—	—	—	0,295	—	—	—	3,65	—	—	—	—	—	—	—
90	—	—	0,850	—	—	—	0,465	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
95	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4,20	9,03	—	—	—	—	—	—
100	—	—	1,325	—	—	—	0,640	—	0,15	12,4	—	—	9,3	13,3	10,0	13,5	7,9	6,4
110	—	—	1,900	—	—	—	0,980	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
120	—	—	2,990	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
131,6	—	—	3,870	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
135	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4,71	27,4	—	—	—	—	—	—
140	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	29,43	—	—	—	—	—	—

Таблица 39

Эвтектические смеси гексогена [24]

Второй компонент	Количество гексогена в смеси, %	Температура затвердевания, °С
п-Нитротолуол	~0,5	50,4
п-Нитроанизол	~0,5	50,9
α-Нитронафталин	~1,5	55,4
м-Динитробензол	8	85,5
α-Тринитротолуол	2,5	78,6
1,3,5-Тринитробензол	3,3	113,8
Пикриновая кислота	12	112,9
Тетрил	10	118,1
Диметилдифенилмочевина	17	112,4
Диэтилдифенилмочевина	3	70,4
Камфора	22	137.5

Растворимость гексогена в кипящем бутилацетате составляет 7,8%. Ниже приведена растворимость гексогена в азотной кислоте:

Концентрация HNO_3, %	93	80	70	60
Растворимость гексогена, %	12 5	2,2	0,44	Следы

Гексоген кристаллизуется из ацетона в моноклинной системе, из азотной кислоты — в тетрагональной системе. Гексоген не смешивается с нитроцеллюлозой и не желатинирует ее, с нитроглицерином образует пластичную массу, в расплавленном тротиле растворяется в следующих количествах:

Температура, °С	81	85	90	95	100	105	110
Растворимость, г/100 г тротила	4 5	4,7	5,0	5,8	6,5	7,3	8,2

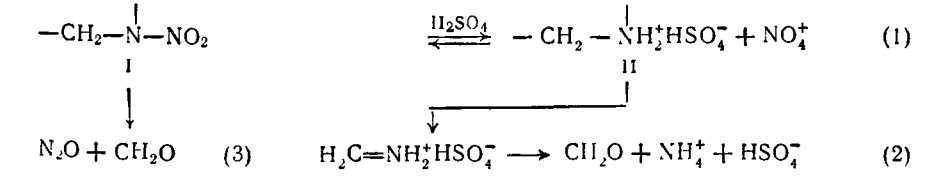
С многими органическими соединениями гексоген образует эвтектические смеси (табл. 39) [24].

С некоторыми органическими соединениями гексоген образует комплексы. Изучены комплекс гексогена с гексаметилфосфортриамидом (1 : 1) [80, 81] и сульфоланом (1 : 1) [82].

К действию солнечного света гексоген стоек. Гексоген с разбавленными кислотами не реагирует [83]. Концентрированная серная кислота разлагает его по уравнению [84]:

$$(CH_2NNO_2)_3 + 2nH^+ \longrightarrow 3CH_2O + (3-n)\,N_2O + nNO_2^+ + nNH_4^+$$

Реакция протекает, вероятно, по такому механизму [81]:



По реакции (1) концентрированная серная кислота освобождает нитроний-ион из гексогена (как и из нитрогуанидина, см. стр. 487). При этом образуется циклотриметилентриаминосульфат (II), который затем гидролизуется до формальдегида и сульфата аммония по реакции (2) Одновременно идет реакция (3), и в результате образуется закись азота и формальдегид

При кипячении гексогена с разбавленной серной кислотой происходит гидролиз:

$$(CH_2NNO_2)_3 + 6H_2O \longrightarrow 3HNO_3 + 3NH_3 + 3CH_2O$$

В концентрированной азотной кислоте на холоду гексоген растворяется без разложения и может быть осажден из нее простым разбавлением кислоты водой.

При обработке гексогена раствором щелочи в водном растворе ацетона происходит гидролиз [85, 86], его энергия активации равна 14 ккал/моль [86]. Полное разложение гексогена 4% раствором NaOH при 60 °С происходит за 5 ч [83].

Исследование кинетики разложения гексогена алкоголятом натрия позволило представить следующий механизм этой реакции [85]:

$$\text{Гексоген} + (OCH_3)^- \xrightarrow{k_1} A + CH_3OH + NO_2^- \quad (1)$$

$$A + (OCH_3)^- \longrightarrow B^- + CH_3OH \quad (2)$$

$$B^- + (OCH_3)^- \longrightarrow C^{2-} + CH_3OH \quad (3)$$

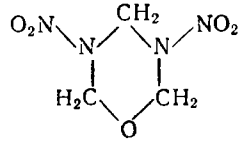
$$C^{2-} \xrightarrow{k_2} D^- + N_2O^- \quad (4)$$

Большая скорость гидролиза гексогена разбавленным раствором каустической соды используется в производстве для очистки аппаратов от гексогена [40].

Гидролитическое расщепление гексогена может происходить и при варке его с водой в автоклаве (температура выше 150 °С) — технический прием удаления кислоты из кристаллов гексогена. В промывных водах обнаружены HNO_3, CH_2O, NH_3 (в виде нитрата) и $C_6H_{12}N_4$ [87]. Гидролиз, по-видимому, идет по следующему уравнению:

$$(CH_2NNO_2)_3 + 6H_2O \rightleftharpoons 3CH_2O + 3NH_4NO_3$$

Гексоген, приготовленный уксусноангидридным способом, содержит в качестве примеси октоген, а гексоген, полученный нитролизным способом, — оксигексоген (до 0,04%):



Оксигексоген представляет собой белое кристаллическое вещество с температурой плавления 92—98 °С Кристаллизуется из водо ацетоновой смеси Оксигексоген в чистом виде стоек, и поэтому его присутствие в гексогене на стойкость последнего не влияет [84, 87]

Гексоген обладает высокой стойкостью, он может месяцами храниться при 50 °С без разложения и выдерживает пробу Абеля при 60 °С свыше 60 ч. По стойкости химически чистый гексоген значительно превосходит тетрил, но стойкость технического продукта нередко ниже.

Одной из причин недостаточной стойкости технического гексогена является наличие в продукте, полученном уксусноангидридным методом, примеси диацетокситетраметиленнитрамина (BSX). Гексоген стабилизируют длительным кипячением в воде, во время которого нестойкий диацетокситетраметиленнитрамин разлагается.

Причиной недостаточной стойкости технического гексогена можно было бы считать также присутствие в нем неотмытой азотной кислоты. Этим недостатком обладает гексоген, полученный окислительным методом, при котором гексоген выделяют разбавлением азотной кислоты до 55%. Образующиеся при этом кристаллы продукта содержат азотную кислоту, удаление которой происходит очень медленно даже при длительной водной промывке [87].

Однако показано [87], что следы азотной кислоты практически не снижают стойкости гексогена. Таким образом, вторая причина низкой стойкости технического гексогена является, по существу, кажущейся.

Находящаяся в гексогене кислота при хранении разрушает упаковочный материал. Для борьбы с этим явлением предложено к упаковочному материалу добавлять 3—4% *N,N'*-дифенилэтилендиамина или другое какое-либо соединение, способное реагировать с окислами азота [88]

Гексоген при нагревании начинает разлагаться с заметной скоростью при 203 °С [74, 89—91]. В табл. 40 приведены сравнительные данные по стойкости взрывчатых веществ при нагревании 5 г вещества при 132 °С.

Данные о стойкости смесей, содержащих гексоген, аммиачную селитру и дицианднамид, приведены в работе [93]

Газообразными продуктами разложения расплавленного гексогена являются N_2, N_2O, NO, CO и CO_2, энергия активации термического разложения в интервале температур 213—299 °С равна 47,5 кал, $\lg B = 18{,}5$ [92], энергия активации термического разложения твердого гексогена (при 150—200 °С) составляет 52,0 кал

Температура вспышки гексогена равна 230 °С [94]. На открытом воздухе он сгорает ярким белым пламенем без остатка, при быстром нагревании разлагается со взрывом. Состав продуктов взрыва, согласно Авогадро [95], следующий (в %): CO — 25,22, CO_2 — 19,82, H_2O — 16,32, H_2 — 0,90, N_2 — 37,83. Теплота взрывчатого разложения гексогена 1370 ккал/кг [94, 96]; согласно Апину

Таблица 40

Стойкость по Ганзену [по pH] некоторых взрывчатых веществ

Нагревание, ч	Гексоген	Тетрил	Тэн
0	6,53	6,85	6,56
1	—	3,11	3,03
2	5,81	2,96	2,64
3	—	—	2,32
4	—	2,89	2,22
5	5,73	—	Красные пары
7	—	2,73	—
8	5,68	2,68	—

и Лебедеву [97] она зависит от плотности и изменяется от 1290 до 1510 ккал/кг при изменении плотности от 0,5 до 1,78 г/см^3. Температура взрыва гексогена 3380°С, объем газообразных продуктов взрыва 910 л/кг. Скорость детонации при $\rho = 1{,}45$ — 7705 м/сек [98], при $\rho = 1{,}7$ — 8383 м/сек [99]. Расширение в бомбе Трауцля от 450 до 520 мл (данные различных авторов).

По чувствительности к удару гексоген занимает среднее положение между тетрилом и тэном. При испытании на копре груз в 2 кг вызывает взрыв гексогена при падении с высоты 30—32 см. Чувствительность по стандартной пробе 80% ($P = 10$ кгс; $h = 25$ см).

С целью снижения чувствительности гексоген флегматизируют воскоподобными веществами. Предложены и другие флегматизаторы (полиэфирная смола, динитроэтилбензол [100—102]). Взрывчатые свойства флегматизированного гексогена значительно снижаются по мере увеличения количества флегматизатора [103].

Гексоген применяется для снаряжения снарядов малого калибра, кумулятивных зарядов, в детонаторах, в капсюлях-детонаторах. В смеси с алюминиевой пудрой или с тротилом его используют для снаряжения различных боеприпасов.

О реологических и других свойствах суспензий гексогена в расплавленном тротиле см. в работе [104].

Находят применение следующие смеси (%):

Тротил	60	80	20	12,5	50
Гексоген	40	20	78,5	75,0	10
Парафин	—	—	1,5	—	—
Тетрил	—	—	—	12,5	—
Алюминий	—	—	—	—	10

В патенте ФРГ [105] предложен состав из 50—80% гексогена и 20—50% эвтектической смеси тринитробензола и тетрила.

Гексоген используют также в пластичных взрывчатых веществах. Подобные смеси состоят из 88 ч. мелкокристаллического гексогена и 12 ч. смазочного масла или из 78% гексогена и 22% смолистого связывающего вещества из нитропроизводного ароматического углеводорода и нитроцеллюлозы [106—111]. В патенте ФРГ [112] предложен состав из 40—90% гексогена, 10—30% каучука и 0—30% окислителя (NH_4NO_3, $NaNO_3$). Описан способ получения однородных смесей гексогена с нитрогуанидином и алюминием, основанный на применении диметилсульфоксида в качестве растворителя [113].

Технология производства

Производство гексогена [4, 24, 28, 44, 45, 47] во время второй мировой войны достигло особенно больших размеров в Германии, США, Англии и Канаде. Получали его также в Италии [9]. В ходе войны мощности по производству гексогена резко выросли, например в Германии более чем в 90 раз (с 600 т в 1938 г. до 56 600 т в 1944 г.).

Всего в Германии при производстве гексогена использовалось пять методов, при этом основным являлся окислительный метод Sh, заключающийся в нитролизе уротропина концентрированной азотной кислотой. Остальные методы были опытными, и фактический выпуск гексогена с их применением оказывался значительно ниже мощностей основных установок

В Англии [4, 40, 49] разработка метода производства гексогена началась в 1932 г, а в 1933 г уже работала установка, производившая 34 кг гексогена в час без регенерации отработанной кислоты К концу 1939 г. была осуществлена регенерация отходов азотной кислоты абсорбцией окислов азота с концентрированной отработанной кислотой Это позволило возвращать в цикл ~5,5 т азотной кислоты на 1 т готового продукта В 1941 г. начал работать завод, выпускавший 180 т гексогена Получали гексоген прямым нитролизом уротропина концентрированной азотной кислотой или так называемым окислительным методом К 1942 г. был разработан уксусноангидридный метод, экономически наиболее выгодный

В США и Канаде гексоген получали теми же методами, что и в Англии, производство же его было осуществлено значительно позже. первый завод, пущенный летом 1941 г, работал по технологии, заимствованной в Англии [52]. Одновременно в США, Англии и Канаде проводились совместные исследования и разработка технологии получения гексогена уксусноангидридным методом [52] В феврале 1942 г был пущен опытный завод по производству гексогена уксусноангидридным методом в аппаратуре непрерывного действия, а позднее (1943 г) начал работать завод, на котором отработанная кислота полностью регенерировалась.

Получение гексогена окислительным методом

Английский вариант [40, 114, 115]. Технологический процесс получения гексогена состоит из стадий: нитрования, выделения гексогена из отработанной кислоты и ее стабилизации, фильтрования, промывки и сушки.

Нитрование. На этой стадии проводят нитролиз уротропина при непрерывной дозировке кристаллического уротропина и

концентрированной азотной кислоты в охлажденную реакционную массу.

Получающийся раствор содержит гексоген и различные нежелательные побочные продукты, а также значительное количество неиспользованной отработанной азотной кислоты.

Этот раствор перетекает в аппарат, где производят разбавление его водой для выкристаллизовывания гексогена. Поддерживают высокую температуру разбавленной нитромассы для разрушения и окисления растворенных в ней побочных продуктов Остаточную слабую кислоту после охлаждения отделяют от гексогена путем непрерывного фильтрования и смешивают перед отправкой на концентрирование со слабой кислотой, полученной из абсорбционных колонн.

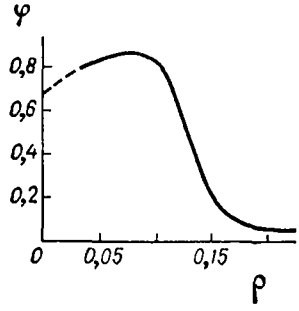


Рис. 101. Зависимость мгновенного выхода гексогена (φ) от весового отношения $C_6H_{12}N_4/HNO_3$ (ρ) при 25 °С.

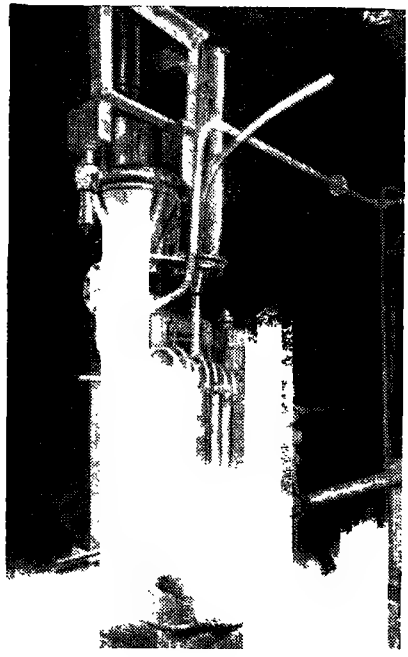


Рис. 102. Нитратор.

Нитрование проводят в последовательно расположенных двух или трех нитраторах. В первый нитратор дозируют всю азотную кислоту и 80% уротропина, благодаря чему нитролиз проходит при большом модуле, что способствует повышенному выходу гексогена. Нитромасса из первого нитратора перетекает во второй, куда дозируют оставшийся уротропин. Нитролиз во втором нитраторе протекает с более слабой азотной кислотой и выход гексогена ниже. Однако суммарный выход гексогена на несколько процентов выше получаемого при дозировке всего количества уротропина и азотной кислоты в первый аппарат.

Такой схеме процесса [114] предшествовала работа Денбига [115], который установил, что выход гексогена определяется соотношением уротропина и азот-

ной кислоты в реакционной смеси Это, по его мнению, связано с влиянием активной концентрации нитрующей среды

На рис. 101 показана зависимость мгновенного выхода гексогена φ от весового отношения уротропина к азотной кислоте ρ при постоянных значениях температуры и начальной концентрации кислоты С возрастанием ρ, т. е увеличением разбавления кислоты, значение φ вначале несколько возрастает, а затем резко падает. Подобное явление было замечено при исследовании кинетики быстрых химических реакций по скорости тепловыделения [116]

На основании своих опытов Денбиг [115] высказал гипотезу, согласно которой мгновенный выход гексогена, т е выход на каждую вновь добавленную порцию уротропина, почти полностью определяется мгновенной концентрацией

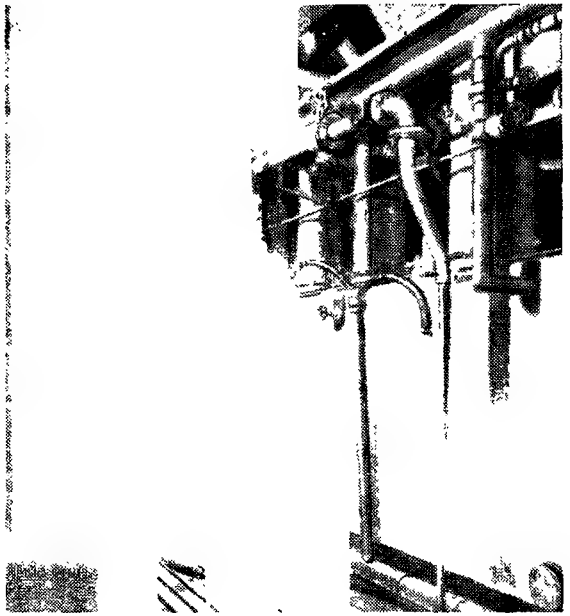


Рис. 103. Разбавитель.

кислоты, которая должна быть достаточно высокой Создание условий повышенного выхода гексогена без увеличения количества азотной кислоты может быть достигнуто распределением дозировки уротропина в два аппарата. При этом в первом аппарате нитролиз будет проходить с кислотой более высокой концентрации, чем во втором

Нитратор (рис. 102) представляет собой прямоугольный сосуд из нержавеющей стали, разделенный перегородками на три отделения с соответствующими поверхностями теплообмена. В первой и второй секциях нитратора температура нитромассы не должна превышать 25 °С. В третьей секции в змеевике циркулирует горячая вода, и температура нитромассы поддерживается на уровне 38 °С, что способствует увеличению выхода гексогена.

От крышки нитратора отведены две трубы для газов, причем в первой имеется цилиндрическое смотровое окно из стекла пирекс, через которое наблюдают за цветом отходящих газов. Появление значительного количества

окислов азота сигнализирует о необходимости немедленного спуска содержимого нитратора в аварийный чан. В крышке над первым и вторым отделениями имеются отверстия, через которые подается уротропин.

Питательное приспособление для подачи уротропина, состоящее из двойной приемной воронки с двумя горизонтальными шнековыми питателями, устанавливается в отделении над нитраторами. Питатели приводятся в движение с помощью коробки передач, причем первый питатель отмеривает 80%, а второй 20% общей загрузки уротропина. Подача азотной кислоты производится в первое отделение нитратора.

В дно нитратора вмонтирован аварийный спускной клапан, через который содержимое нитратора стекает в бак с водным раствором мочевины. При сливе нитромассы в этот раствор выделяется значительно меньше газов, чем при сливе в чистую воду.

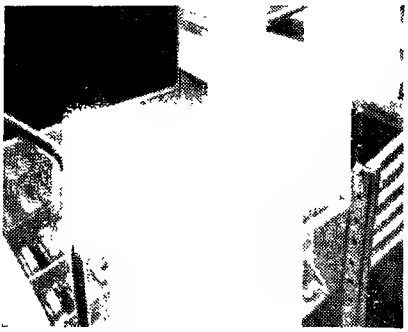


Рис. 104. Фильтры-классификаторы.

Нитромасса из нитратора поступает в два последовательно расположенных аппарата для разбавления, которые находятся несколько ниже.

Аппараты для разбавления (рис. 103) по форме сходны с нитраторами, но значительно больше по размерам. В каждом аппарате имеются 4 камеры, снабженные охлаждающими змеевиками и мешалками.

Суспензия гексогена в стабилизованной отработанной кислоте выходит из аппаратов для разбавления через закрытый желоб и поступает в аппарат для охлаждения, состоящий из трех камер. Холодная масса, перетекающая из этих камер, поступает на фильтры (рис. 104).

В аппарат для разбавления одновременно с нитромассой подается вода в таком количестве, чтобы концентрация разбавленной кислоты при 75 °С составляла 55%. При этих условиях происходит полное выкристаллизовывание гексогена из раствора и окисление всех нестойких примесей, приводящее к стабилизации отработанной кислоты.

Окислы азота, выделяющиеся в аппарате для разбавления, удаляются из каждой камеры через трубы, соединенные в одну линию, которая в свою очередь подключена в общий коллектор, ведущий в холодильник. Конденсат собирается внизу и возвращается в систему, а газ идет в абсорбционную систему (рис. 105).

Нитромасса поступает в первую камеру, в которую через крышку по трубе подается вода для разбавления. Для этой цели используют промывную воду.

Суспензия гексогена в слабой азотной кислоте поступает из аппарата для охлаждения по закрытому желобу на первый фильтр, где отработанная кислота отделяется от гексогена. Затем гексоген попадает на второй фильтр, где промывается водой для удаления

оставшейся кислоты. Кислая вода идет в отстойник и используется для разбавления нитромассы.

Сырой гексоген, выходящий из второго фильтра, перевозят в промывное отделение. В других случаях гексоген с фильтра смывается водой в деревянный чан с мешалкой. Суспензию гексогена перекачивают из чана в промывочное отделение по трубе с помощью пароструйного эжектора.

Промывка. Сырой гексоген содержит гранулы, которые необходимо измельчать, так как в них находится азотная кислота

Рис. 105. Абсорбционная установка.

(0,1—0,2). Кроме того, азотная кислота находится в промывной жидкости, остающейся на сыром гексогене. Назначением технологических процессов, проводимых на этой стадии, является измельчение гранул гексогена и удаление путем промывки азотной кислоты.

Суспензия эжектируется паром в аппарат для перемешивания, выполненный из нержавеющей стали, и далее подается самотеком на дисковую мельницу, где разрушаются гранулы. Одновременно с массой гексогена на мельницу подается вода для предотвращения нагревания в случае нарушения подачи. Измельченная масса поднимается над мельницей по трубе (мельница действует, как насос) и может быть направлена в любой чан при помощи рези-

нового шланга. Чаны (рис. 106) снабжены лопастными мешалками. После поступления суспензии гексогена с водой в чан мешалку останавливают, дают отстояться в течение 45 мин и затем через клапан для декантирования сливают кислую воду в деревянную ловушку. Трижды промывают массу холодной водой и после подачи воды для четвертой промывки нагревают острым паром до 90—100 °С и выдерживают при этой температуре в течение 12 ч.

Рис. 106. Промывные чаны

После декантирования основной массы воды суспензию гексогена отжимают от воды на фильтре и направляют для дальнейшего использования или на сушку.

Для получения свободносыпучего гексогена предложено к его суспензии в теплой воде добавлять 0,5—5 вес.% стеарата калия или другую растворимую соль жирной кислоты, в молекуле которой более 10 атомов углерода, а затем водный раствор $CaCl_2$ или какую-либо другую растворимую в воде соль Mg, Zn, Pb или Ni.

Сушка. Сушат гексоген в вакуум-сушильных шкафах при 60 °С. Гексоген, предназначенный для приготовления смесей с тротилом, не сушат: удаление влаги происходит во время смешения его с расплавленным тротилом

Количество исходных продуктов (т/т гексогена):

Уротропин	0,83
Азотная кислота	8,78
возвращается в виде отработанной кислоты (55%-ная HNO_3)	3,48
улавливается абсорбционной системой	3,43
потребляется на нитролиз	1,87
Серная кислота для концентрирования отработанной абсорбционной кислоты	0,49

Следовательно, выход гексогена составляет по формальдегиду 37,7%, по аминогруппам 56,7%, по азотной кислоте 9,7%. Концентрация используемой азотной кислоты 95—96%, модуль 10,5.

Немецкий вариант. Метод SH разработан в 1937 г. Шнурре [13, 24, 117, 118]. В отличие от английского варианта процесс проводят в системе аппаратов периодического и непрерывного действия, используя для нитролиза уротропина меньшее количество азотной кислоты, но более высокой концентрации (99% HNO_3).

Схема технологического процесса получения гексогена показана на рис. 107.

В нитратор *2* (периодического действия) загружают азотную кислоту, охлажденную в баке *1* до 0 °С, и медленно присыпают предварительно высушенный уротропин, поддерживая температуру в нитраторе не выше 20 °С. Для предотвращения пыления уротропин рекомендуется подавать в виде спрессованных шариков. После окончания нитрования содержимое нитратора спускают в буферный аппарат (непрерывного действия) *3*, из которого нитромасса последовательно проходит по аппаратам (непрерывного действия)

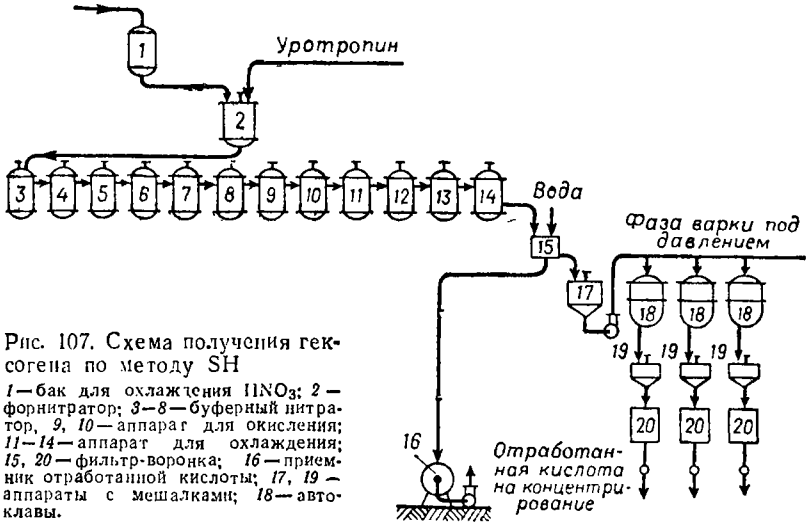


Рис. 107. Схема получения гексогена по методу SH

1 — бак для охлаждения HNO_3; *2* — форнитратор; *3—8* — буферный нитратор, *9*, *10* — аппарат для окисления; *11—14* — аппарат для охлаждения; *15*, *20* — фильтр-воронка; *16* — приемник отработанной кислоты; *17*, *19* — аппараты с мешалками; *18* — автоклавы.

3—8, где уротропин полностью донитровывается. В буферных нитраторах *3—8* поддерживается температура 15—20 °С. Из буферного аппарата *8* нитромасса идет для стабилизации в два окислителя непрерывного действия (основной *9* и буферный *10*), куда одновременно подается вода для разбавления. В окислителях поддерживается температура 70—80 °С.

Затем суспензия гексогена в отработанной кислоте перетекает в последовательно расположенные аппараты для охлаждения (непрерывного действия) *11—14*. В первых трех из них происходит естественное охлаждение, в четвертом нитромасса охлаждается водой до 20 °С. Из аппарата *14* нитромассу спускают на барабанный фильтр или центрифугу *15*, отработанную кислоту спускают в приемник *16*, а гексоген промывают 2—3 раза холодной водой, затем смывают в аппарат с мешалкой *17*. В последнем гексоген размешивают с водой и суспензию насосом качают в автоклавы *18*, расположенные в другом здании, где нагревают до 130—140 °С (2,5—3 кгс/см^2) и при этой температуре выдерживают 4—5 ч.

Скорость удаления кислоты при промывке гексогена в автоклаве возрастает с увеличением температуры до 150 °С, затем остается почти постоянной. Скорость зависит не от соотношения количества воды и гексогена (как и при варке без автоклава), а от размера кристаллов и определяется в основном скоростью диффузии кислоты к поверхности кристаллов.

При промывке гексогена в автоклаве уже при 110 °С может идти с заметной скоростью гидролиз гексогена, который в течение 2 ч достигает 0,5% При повышении температуры до 150 °С скорость гидролиза резко возрастает. Разложение гексогена при промывке происходит путем полного разрушения молекулы с образованием жидкостей и газов, которые не ухудшают качества гексогена [87].

По окончании варки в автоклаве массу охлаждают до 100 °С и спускают в аппараты для флегматизации *19*, где находится расплавленный искусственный воск, подкрашенный красителем. Воск берут из расчета содержания его в гексогене 5%.

После слива суспензии гексогена к воску массу охлаждают до 20 °С в течение 30 мин и спускают на фильтр-воронки *20*, где гексоген отжимают в течение 2 ч (до 10% влажности). Отжатый гексоген выгружают в шелковые мешки и отправляют в другую мастерскую на сушку.

Кислотность гексогена после промывки на воронке 0,3—0,4%, а после варки в автоклаве ~ 0,1%. Температура плавления полученного гексогена 202 °С. На 1 т гексогена расходуется: уротропина 0,83—0,84 т и азотной кислоты (99%-ной) 7,1 т, из которой регенерируется 5,2 т.

Окислительный метод получения гексогена, дающий продукт высокого качества, весьма прост, надежен и достаточно безопасен в эксплуатации, однако обладает рядом существенных недостатков. Главными из них являются: большой расход концентрированной азотной кислоты и малый выход гексогена по формальдегиду (35—40% от теоретического). Необходимость разбавления кислоты водой с целью выделения гексогена также удорожает гексоген вследствие затрат на концентрирование отработанной кислоты с целью повторного ее использования.

Учитывая эти недостатки, исследователи ряда стран вели разработку более совершенных методов получения гексогена. В Германии во время второй мировой войны гексоген получали и другими методами: K, уксусноангидридным (KA), через «белую соль» (W), конденсацией формальдегида с аммиачной селитрой в присутствии BF_3(E).

В США, Англии и Канаде гексоген получали уксусноангидридным методом, оказавшимся в условиях этих стран более эффективным, чем окислительный метод [52].

Получение гексогена методом К

В 1936 г. Кноффлером был разработан метод производства гексогена — метод К (рис. 108) [24, 44].

Уротропин нитруется раствором аммиачной селитры в концентрированной азотной кислоте. Нитрование осуществляется в две

стадии. В первой стадии к раствору аммиачной селитры в азотной кислоте при 20 °С добавляют уротропин. При этом образуются гексоген и формальдегид. Последний во второй стадии при 60—70 °С взаимодействует с аммиачной селитрой, образуя добавочное количество гексогена, далее нитромассу охлаждают.

Полученный гексоген отделяют от отработанной кислоты на барабанном фильтре, промывают водой и кристаллизуют из ацетона. В случае необходимости гексоген подвергают флегматизации.

Отработанная кислота содержит некоторое количество формальдегида, вследствие чего является нестойкой и не может быть подвергнута переработке. Поэтому вначале отработанную кислоту

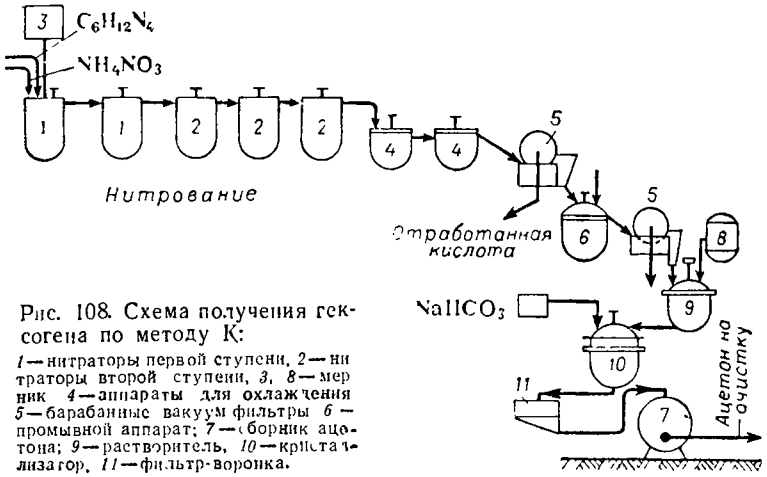


Рис. 108. Схема получения гексогена по методу К:

1 — нитраторы первой ступени, *2* — нитраторы второй ступени, *3*, *8* — мерник *4* — аппараты для охлаждения *5* — барабанные вакуум фильтры *6* — промывной аппарат; *7* — сборник ацетона; *9* — растворитель, *10* — кристаллизатор, *11* — фильтр-воронка.

нагревают в специальных аппаратах при 90—95 °С для полного окисления формальдегида и частичного разложения аммиачной селитры.

Выделяющиеся при этом окислы азота и пары азотной кислоты поступают на абсорбционную установку. Стабилизированную азотную кислоту, содержащую ~48% HNO_3 и 24% NH_4NO_3, 28% H_2O подвергают дистилляции в специальных вакуум-аппаратах.

Основным преимуществом метода К по сравнению с окислительным является высокий выход гексогена (по формальдегиду 60% от теоретического). К серьезным недостаткам метода следует отнести: большое количество перерабатываемых материалов (на 1 т гексогена перерабатывается свыше 14 т продуктов), приводящее к резкому снижению производительности аппаратуры и усложняющее процесс, и весьма сложный процесс регенерации азотной кислоты и аммиачной селитры.

Количество исходных продуктов (т/т гексогена):

Уротропин	0,48—0,5
Аммиачная селитра	4,8
регенерируется	3,6
Азотная кислота	8,6
регенерируется	7,2

Получение гексогена уксусноангидридным методом

Немецкий вариант [68, 86]. В Германии было разработано два метода производства гексогена с применением уксусного ангидрида: метод КА и метод Е.

Метод КА явился дальнейшим усовершенствованием метода К. Технологический процесс получения по методу КА складывается из следующих операций: 1) получение динитрата уротропина; 2) получение тринитрата аммония; 3) нитролиз динитрата уротропина тринитратом аммония в присутствии уксусного ангидрида при 50—60 °С; 4) фильтрование гексогена от кислот, промывка гексогена и стабилизация его путем варки с водой под давлением; 5) сушка гексогена; 6) регенерация уксусного ангидрида из отработанной кислоты.

Регенерируют предварительно разбавленную отработанную кислоту разложением при 700 °С. При этом уксусная кислота превращается в кетен:

$$CH_3COOH \longrightarrow CH_2{=}CO + H_2O$$

Кетен — газ, реагирует с уксусной кислотой с образованием уксусного ангидрида:

$$CH_2{=}CO + CH_3COOH \longrightarrow (CH_3CO)_2O$$

Выход гексогена по этому методу по формальдегиду достигает 75—80% от теоретического. Недостатки метода: получение гексогена с низкой температурой плавления (не выше 192 °С) и опасность регенерации отработанной уксусной кислоты, так как в ней содержатся нестойкие продукты.

Количество исходных продуктов (т/т гексогена):

Уротропин	0,4
Аммиачная селитра	0,43
Азотная кислота (99%-ная)	0,68
Уксусный ангидрид	2,4

Другой метод получения гексогена был разработан в 1935—1938 гг. Эльбе и получил название метод Е. Исходными продуктами являются параформальдегид, аммиачная селитра, уксусный ангидрид и в качестве катализатора фтористый бор. Принципиальная схема получения гексогена по этому методу показана на рис 109. Процесс осуществляется следующим образом.

В уксусный ангидрид, содержащий фтористый бор (0,4% BF_3) и нагретый до 60—65 °С, при энергичном перемешивании вводят параформальдегид и сухую аммиачную селитру. Полученный гек-

соген отделяют от отработанной кислоты на нутч-фильтре. Отработанную уксусную кислоту дистиллируют и переводят снова в уксусный ангидрид, который возвращают в цикл.

Преимуществами способа являются большой выход гексогена (60—65% от теоретического, считая по формальдегиду). Недостатки его: низкая температура плавления получающегося гексогена вследствие содержания в нем примесей (~ 7%); опасность регенерации отработанной кислоты; сложность получения параформальдегида и большой расход аммиачной селитры и уксусного ангидрида.

На 1 т гексогена расходуется: параформальдегида 0,63—0,635 т, аммиачной селитры 1,8 т, уксусного ангидрида 5—5,1 т и фторида бора 0,019 т. Полученный гексоген содержит до 6% октогена.

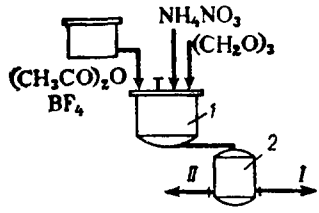


Рис. 109. Схема получения гексогена по методу Е:
1—реактор, *2*—нутч фильтр, *I*—гексоген на промывку, *II*—маточный фильтрат на выделение катализатора.

Канадский вариант [4, 47, 52]. В Канаде, США и Англии проводилась совместная работа по созданию уксусно-ангидридного метода получения гексогена [52] В 1940 г. Росс и Шислер [52, 55, 119] обнаружили, что при реакции формальдегида и нитрата аммония в присутствии уксусного ангидрида получается гексоген:

$$3CH_2O + 3NH_4NO_3 + 6(CH_3CO)_2O \longrightarrow (CH_2NNO_2)_3 + 12CH_3COOH$$

Проведение этой реакции не требует применения уротропина и больших количеств азотной кислоты. По новому методу использовали уксусный ангидрид, который указанные страны имели возможность производить в большом количестве [52].

Исследования были начаты в Канаде группой, работавшей под руководством Бахмана из Мичиганского университета, и проверялись на канадских предприятиях. Работа Бахмана показала, что реакция Росса может быть объединена с нитролизной реакцией для обеспечения лучших выходов [3, 9, 51, 52]. Так как исходные продукты в реакции Росса — формальдегид и нитрат аммония — образуются как отход в нитролизной реакции, то дополнительное добавление в нитромассу нитролизного процесса нитрата аммония и уксусного ангидрида должно было привести к образованию еще одной молекулы гексогена. Это подтвердилось опытами. Уравнение комбинированного процесса, предложенного Бахманом [50, 51], может быть представлено следующим образом:

$$C_6H_{12}N_4 + 4HNO_3 + 2NH_4NO_3 + 6(CH_3CO)_2O \longrightarrow 2(CH_2NNO_2)_3 + 12CH_3COOH$$

В феврале 1942 г. начал работать завод фирмы «Дюпон», производящий гексоген комбинированным методом В мае 1942 г производство гексогена комбинированным методом было пущено на заводе фирмы «Истмен» На этом заводе процесс осуществлялся в аппаратуре непрерывного действия, а отработанная кислота регенерировалась в уксусный ангидрид и вновь использовалась в производстве гексогена.

Уксусноангидридный метод производства гексогена, дающий в 2 раза больший выход по сравнению с окислительным процессом, оказался для Англии, Канады и США (обеспеченных уксусной кислотой и уксусным ангидридом) значительно более экономичным [52]

Технологический процесс получения гексогена по способу Бахмана — Росса состоит в следующем. Вначале приготавливают растворы уротропина в ледяной уксусной кислоте и нитрате аммония в 97%-ной азотной кислоте. Растворы нагревают до 40 °С, одновременно нагревают и уксусный ангидрид до 60 °С. Приготовленные растворы медленно сливают в уксусный ангидрид. Слив компонентов производят при 70—75 °С. По окончании слива смесь выдерживают 15—20 мин при той же температуре, а затем в нитромассу приливают 640 моль нагретой до 40 °С воды [4].

Регенерацию уксусной кислоты производят добавлением к отработанной кислоте серной кислоты в 2 приема Первую порцию приливают в количестве 5—10% от веса отработанной кислоты и затем массу нагревают до 100 °С. Вторую порцию приливают в количестве 15—40% Смесь подвергают дистилляции при 120—140 °С для отгонки уксусной кислоты [120]. Рекомендуется предварительно отработанную кислоту обрабатывать NH_3, чтобы уменьшить содержание HNO_3 до 1% [121] Предложено полученную нитромассу разбавлять водой при 50—100 °С и после отделения гексогена подвергать дистилляции для отгонки уксусной кислоты [122]

Получение гексогена методом *W*

Во время второй мировой войны в Германии работала опытная установка, на которой получали гексоген весьма оригинальным методом W, предложенным в 1934 г. Вольфрамом (рис. 110) [9, 45—47].

В конденсаторе *1* происходит взаимодействие аммиака с серным ангидридом, которые дозируют в соотношении 1:3, при этом образуется иминосульфонат и иминодисульфонат аммония:

$$SO_3 + 2NH_3 \longrightarrow NH_2SO_3NH_4;\ 2SO_3 + 3NH_3 \longrightarrow NH(SO_3NH_4)_2$$

Полученную соль растворяют в трехкратном количестве воды и спускают в чан *2*, затем добавляют окись кальция в количестве 110% от теоретически необходимого. Раствор нагревают острым паром для удаления аммиака и отфильтровывают на воронке *3* от избытка гидроокиси кальция. Фильтрат принимают в чан *4*, где подкисляют серной кислотой, подаваемой из мерника *5* При этом протекают следующие реакции:

$$NH_2SO_3NH_4 + NH(SO_3NH_4)_2 + 2Ca(OH)_2 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow (NH_2SO_3)_2Ca + CaSO_4 + 3NH_4OH$$

При подкислении иминосульфонат кальция гидролизуется с образованием сульфаминовой кислоты:

$$(NH_2SO_3)_2Ca + H_2SO_4 \longrightarrow 2NH_2SO_3H + CaSO_4$$

Для получения калиевой соли сульфаминовой кислоты в чан *4* после подкисления и перемешивания добавляют окись кальция и

бисульфат калия:

$$NH_2SO_3H + KHSO_4 + Ca(OH)_2 \longrightarrow NH_2SO_3K + CaSO_4 + 2H_2O$$

Затем раствор калиевой соли сульфаминовой кислоты фильтруют на воронке *6* от $CaSO_4$. Фильтрат передают в вакуумную выпарную колонку *7*, где он упаривается и далее поступает в кристаллизатор *8* и на воронку *9*. Отжатые кристаллы калиевой соли сульфаминовой кислоты передают в конденсатор *10*, куда из мерника *11* приливают формалин. Реакцию конденсации проводят при 30 °С, pH раствора поддерживают равным 5. Затем раствор упаривают в вакуум-выпарном аппарате *12*, охлаждают в кристаллизаторе *13* и кристаллы отфильтровывают на воронке *14*. Полученный циклотриметилениминосульфонат калия (белую соль) сушат в сушилке *15*.

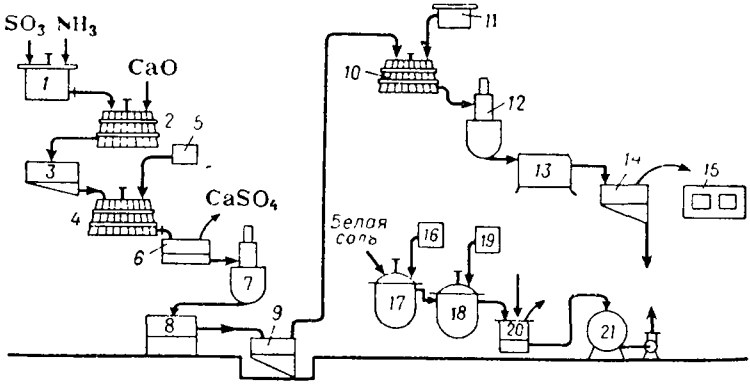


Рис. 110. Схема получения гексогена через сульфаминовую кислоту:
1—конденсатор, *2*, *4*, *10*—чан для разложения, *3*, *6*, *9*, *14*, *20*—фильтр воронка, *5*, *11*, *16*, *19*—мерник, *7*, *12*—выпарная колонна, *8*, *13*—кристаллизатор, *15*—сушилка *17*, *18*—нитратор; *21*—приемник.

Нитрование белой соли ведут нитросмесью состава: 80—81% HNO_3, 4—5% H_2SO_4, 13—14% SO_3 и 1—2% N_2O_4, подаваемой из мерника *16* (1,8 вес. ч. на 1 вес. ч. белой соли) в нитратор *17*. Нитромасса из нитратора *17* передается в разбавитель *18*, куда из мерника *19* подается вода для разбавления до плотности 1,2—1,3. Затем на воронке *20* гексоген отфильтровывают от отработанной кислоты и после предварительной промывки водой передают на окончательную промывку и стабилизацию. Отработанная кислота имеет состав: 23% HNO_3, 13—14% H_2SO_4, 10—11% $KHSO_4$, 52—54% H_2O.

Выход гексогена составляет 80% от теоретического, считая на циклотриметилениминосульфонат калия.

Этот метод, несмотря на высокий выход гексогена, имеет ряд существенных недостатков, главным из которых является значительная опасность, так как для нитрования используется высококонцентрированная серно-азотная кислотная смесь.

В Италии [9] гексоген получали через динитрат уротропина [123] Процесс состоял из следующих стадий.

а) концентрированный раствор уротропина при 15—20 °С смешивали с разбавленной азотной кислотой для осаждения динитрата уротропина

$$C_6H_{12}N_4 + 2HNO_3 \longrightarrow C_6H_{12}N_4 \cdot 2HNO_3$$

отфильтровывали последний на вакуум-фильтре и промывали вначале водой, а затем 90% спиртом и сушили при 30—40 °С;

б) сухой динитрат уротропина нитровали 7 ч. концентрированной HNO_3 в течение 1 ч, поддерживая температуру от 15 °С в начале процесса до 30 °С в конце,

в) нитромассу охлаждали до 0 °С и фильтровали. Полученный гексоген после промывки водой и сушки имел температуру плавления 200—202 °С, его подвергали флегматизации или смешивали с тротилом [9]

Техника безопасности

Кроме правил техники безопасности, общих для производства всех взрывчатых веществ, следует учитывать высокую чувствительность гексогена к механическим воздействиям. Все мастерские производства гексогена являются взрывоопасными и пожароопасными, за исключением мастерской подготовки уротропина, которая опасна только в пожарном отношении.

Следует отметить вредное физиологическое действие пыли гексогена и уротропина, а также окислов азота и азотной кислоты.

Здания, в которых получают гексоген, и аппаратура, в которой проходит процесс, должны быть снабжены соответствующими устройствами, обеспечивающими безопасность работы.

В Англии [40] производство гексогена осуществляется в ряде небольших зданий, расположенных на значительном расстоянии друг от друга. Все здания обвалованы и соединены друг с другом специальными, открытыми с боков, коридорами

Здания имеют молниеотводы, а аппаратура — специальные приспособления (заземление) для снятия статического электричества

При работе в цехе полностью исключены удары металла о металл Особое внимание обращается на очистку аппаратов перед ремонтом Затвердевшее взрывчатое вещество счищается только деревянными приспособлениями, очистка производится очень тщательно и контролируется технологом Технолог же проверяет при помощи обжига агрегаты, подлежащие нагреву или ремонту сваркой. С этой целью применяют небольшие стальные убежища для одного человека со щелями для глаз и отверстиями для рук, горелка имеет рукоятку длиной 1,8 м

Гексоген в различных стадиях производства, хотя и содержит некоторое количество кислоты или воды, по-видимому, все же имеет высокую чувствительность к механическим воздействиям. Однако основным мероприятием по предупреждению пожаров и особенно взрывов в производстве гексогена является строгое соблюдение технологического режима.

В нитролизном процессе на стадии нитрования протекают экзотермические реакции, которые даже при сравнительно небольшом нарушении технологического процесса легко приводят к выбросу нитромассы из аппарата или вспышке. На этой стадии применяется

концентрированная азотная кислота, соприкосновение которой с уротропином или посторонними органическими веществами при отсутствии перемешивания легко вызывает бурную реакцию и воспламенение. Возможно загорание уротропина в загрузочной воронке или шнековом питателе под действием паров или брызг азотной кислоты. Поэтому обязательно тщательное наблюдение за состоянием этих частей аппарата и периодическая чистка их.

Необходимо иметь в виду, что авария при процессе стабилизации отработанной кислоты может наступить не только при слишком высокой, но и при низкой температуре реакции. При низкой температуре (40—45 °С) процесс окисления проходит значительно медленнее, в результате чего в нитромассе накапливаются неокисленные примеси, что может вызвать развитие бурной реакции с выбросом нитромассы. Такое же влияние оказывает на процесс окисления степень разбавления нитромассы водой. Учитывая сказанное выше, необходимо тщательно контролировать процесс получения гексогена. Разумеется, наиболее надежным и безопасным в производстве является автоматический контроль с автоматическим регулированием процесса.

При производстве гексогена уксусноангидридным методом необходимо иметь в виду следующее. Уксусный ангидрид и уксусная кислота при смешении с азотной кислотой или раствором нитрата аммония в азотной кислоте в определенных соотношениях могут образовывать взрывоопасные смеси. Смесь с нулевым кислородным балансом может получаться при смешении 1 вес. ч. уксусного ангидрида с 2 вес. ч. азотной кислоты. Чем больше азотной кислоты в смеси, тем смесь будет опаснее [120]. Смеси, в которых на 1 вес. ч. азотной кислоты приходится 20 вес. ч. уксусного ангидрида, считаются невзрывоопасными.

При получении гексогена по этому способу содержание азотной кислоты в нитрационной массе составляет только 3%, в то время как уксусного ангидрида содержится до 7%, а уксусной кислоты до 85%, следовательно, реакционная масса с точки зрения образования взрывчатых смесей является достаточно безопасной. Опасность может возникнуть только в случае очень грубого нарушения в дозировке, с приближением соотношения ангидрида и азотной кислоты к опасным пределам. Возможность такого нарушения должна быть исключена введением автоматического контроля и управления. В связи с этим хранилища азотной кислоты и раствора нитрата аммония в азотной кислоте должны быть смонтированы в отдельном помещении, изолированном от помещений хранения уксусного ангидрида, уксусной кислоты и отработанной кислоты, чтобы исключить возможность соприкосновения этих компонентов

Транспортировка уксусного ангидрида и уксусной кислоты, азотной кислоты и раствора нитрата аммония в азотной кислоте должна быть раздельная, чтобы исключить возможность смешения этих компонентов, что может привести к пожарам и взрывам. В самом

здании мерники и дозаторы нужно расположить так, чтобы реакционноспособные компоненты не могли прийти в соприкосновение вне реактора.

В период остановки без освобождения аппаратов необходимо исключить возможность случайного попадания азотной кислоты или раствора нитрата аммония в азотной кислоте в аппараты вследствие неисправности запорной арматуры или неполного ее перекрытия.

При работе нужно учитывать, что уксусный ангидрид и уксусная кислота относятся ко II классу легковоспламеняющихся жидкостей:

	Температура вспышки, °С	Температура самовоспламенения, °С
Уксусный ангидрид . .	40	385
Уксусная кислота . . .	40	566
Бензол	10,7	490
Ацетон	—20	500
Дихлорэтан	14	413

ЛИТЕРАТУРА

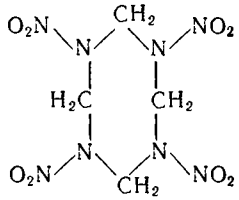
1 Meyer A, Technik und Versorgung, **2**, № 1, 3 (1966); Dunstan I, Rep Progr. Appl Chem., **53**, 115 (1968); C. A. **72**, № 8, 33869e (1970).
2. Henning G, герм. пат. 104280. 1899
3 Von Herz E, англ пат 145791, 1920; пат. США 1402693, 1922.
4 Chester C. V., Cornell Eng, 20, № 8, 18 (1955); англ пат 734620, 1955, C, **127**, № 12, 3463 (1956); Ono K, J. Ind. Expl Soc. Japan, **22**, № 6, 343 (1961)
5 Desseigne G, Mém poudres, **32**, 137 (1950)
6 Le Roux A, Mém. poudres, **32**, 199 (1950).
7. Le Roux A, Mém poudres, **33**, 95 (1951).
8 Tabouis F., Mém poudres, **33**, 59 (1951)
9. Encyclopedia of Explosives and Related Items, v. 3, USA, 1966, p 611
10 Schomaker V., Schaffer P., J Am. Chem. Soc, **69**, 1555 (1947); Сыркин Я К, Дяткина М Е, Химическая связь и строение молекул, Госхимиздат, 1946, стр 220
11. Antos K, Forman Z., Kristian P, Chem Zvesti, **10**, № 3, 162 (1956).
12 Borjol G, Mém poudres, **34**, 7 (1953).
13 Bachman W. E, Jenner E. L, Scott L B, J. Am Chem Soc, **73**, 2775 (1951).
14 Bachman W E, Deno N C, J. Am Chem Soc, 73, 2776 (1951).
15 Словарь органических соединений, т II, Издатинлит, 1949, стр 184
16 Vroom A. H, Winkler C A, Canad. J. Res, **28B**, 707 (1950); Белкин Д И, Белкина Н В, Розкин М Я ЖОХ, **41**, 655 (1971)
17 Toda H, J Am. Chem. Soc., **82**, 255, 263, 266 (1960)
18 Stetter H, Heenig H, Chem Ber, 88, 789 (1955).
19 Stetter H, Bachman W, Chem Ber, 84, 834 (1951).
20 Graymore J J Chem Soc (London), **1931**, 1940
21 Dunning K. W, Dunning W. J, J. Chem Soc (London), **1950**, 2920
22 Gilpin V., Winkler C., Canad J Res, **30B**, 743 (1952).
23 Dunning W, Millard B, Nutt C, J Chem Soc. (London), **1952**, 1264
24 Urbański T, Chemistry and Technology of Explosives, v. III, Oxford, 1967.
25. Chute W. J. и др, Canad. J. Res., **27B**, 218 (1949).

26 Vroom A. H, Winkler C A, Canad J. Res., **28B**, 701 (1950); Winkler C., Kirsch M, Canad J. Res, **28B**, 715 (1950).
27 Singh K, J Sci Ind. Res (India), **15A**, № 10, 450 (1956).
28 Раит Дж Ф, в кн Химия нитро- и нитрозосоединений, т. I, Изд «Мир», 1972, стр 466
29 Hale G C, J. Am Chem Soc, **47**, 2754 (1925).
30 Desvergnes L., Chim et Ind, **28**, 1038 (1932)
31 Herz E, Z Schiess- u. Sprengstoffw, **29**, 162 (1934).
32 Карпухин П И, Чегыркин В Н, Труды Харьковского химико-технологического ин-та им Кирова, **4**, 149 (1944); С. А, **42**, 5918 (1948).
33 Lamberton A H, Quart Rev, **5**, 75 (1951)
34 Wright G F in Gilman's Organic Chemistry, v. IV, New York, 1953, p. 983.
35 Myers G S, Wright G F, Canad. J Res., **27B**, 489 (1949).
36 Berman L, Meen R H, Wright G. F, Canad. J Res., **29B**, 767 (1951).
37 Chute W. J, McKay A F, Meen R. H, Myers G S., Wright C. F, Canad J Res, **27B**, 503 (1948).
38 The Chemistry of the Nitro and Nitroso Groups, Ed. H. Feuer, part I, New York, 1969
39. Di Cerrione L. A, Ann. chim. appl, **38**, № 5, 255 (1948); С. А, **43**, 4633 (1949).
40 Simmons W, Forster A, Bowden R, Ind. Chem., **24**, 429, 530, 593 (1948)
41 Bonnet J., Chem. et ind, **72**, № 6, 1185 (1954).
42 Grottanelli F., Chim. et ind, **20**, 801 (1938).
43. Willson F. G, Aguila F., Roberts E, пат США 2525252, 1950
44 Mayer F, Explosivstoffe, **7**, 83 (1959).
45 Colley R A, J. Soc. Chem. Ind, **65**, 645, 655, 749 (1946).
46. Urbański T, Przemysł. Chem, **4**, 487 (1948).
47. Crater W D, Ind. a. Eng. Chem, **40**, 1627 (1948)
48. Auzielotti T, Hennion G, Ind. Eng Chem, **62**, 408 (1940)
49. Gold V., Hughes E. D, Ingold C. K, J Chem. Soc. (London), **1950**, 2467; Burton H., Praill P., J. Chem. Soc. (London), **1955**, 729
50 Bachmann W. E., Ind. Eng. Chem., **40**, 1627 (1948).
51. Bachmann W. E., Sheenan J. C, J. Am. Chem Soc, **71**, № 5, 1842 (1949).
52 Chemistry Science in World War II, ed W A Noyes, v. IV, Boston, 1948, p 35, 88, 131
53. Ross J H, Schiessler R W, пат. США 2434230, 1948, Ind. Eng. Chem., **40**, 1627 (1948).
54 Williams H L, Winkler C. A, Canad J Chem, **29B**, 642 (1951).
55 Ralph A O, MacHutchin J. G, Winkler C A, Canad. J Chem, **29B**, 725 (1951)
56 Aristoff E, Graham J, Meen R, Meyers G, Wright G, Canad. J Res, **27B**, № 6, 520 (1949)
57 Bachmann W E и др., J. Am Chem Soc, **73**, 2769 (1951).
58 McKay A. F, Richmond H. H, Wright G F, Canad. J Res, **27B**, 462 (1949)
59 Bachmann W. E, Jenner E L, J. Am Chem Soc., **73**, 2773 (1951).
60. Shoenemann K, Chim et ind (gén chim), **91**, № 6, 161 (1964).
61 Wyler J A, пат США 2395770, 1946, 731463, 1956
62 Пат США 2398080, 1946, С. А, **40**, 4077 (1946)
63 Brockman F. J, Downing D. C, Wright G F., Canad J Res, **27B**, 218, 469 (1949).
64 Пат США 3178430, 1965
65 Пат США 2798870, 1957.
66 Пат ФРГ 1016268, 1957
67 Пат США 3049543, 1962.
68 Пат США 2434879, 1948
69 Пат США 2473164, 1949
70 Ono K, J Ind Expl Soc Japan, **22**, № 6, 343 (1962)

71 Encyclopedia of Chemical Technology, ed R. E. Kirk, D E Othmer, v 6, New York, 1951, p 40
72 Edwards G., Trans Faraday Soc., **49**, 152 (1953), Rosen J, Diskenson Ch, Chem. a Eng, **14**, № 1, 120 (1969)
73 Werbin A, U. S Atomic Energy Comm UCRL-5078, 1957, C. A, **53**, № 3, 1920 (1959), Orloff M K, Mullen P A, Rauch F. C, J. Phys Chem, 74, № 10 ,2189 (1970).
74 Majrica A, Mém artill. franc, **14**, 127 (1935).
75 Urbański T, Rabek-Gawronska I, Roczn Chem, **14**, 239 (1934); Классен В И, Ратобыльская Л И, ЖПХ, **27**, 86 (1954)
76 McCrone W. C, Anal Chem, **22**, 954 (1950)
77 Williamson W. O., J. Appl. Chem, 8, № 10, 646 (1958).
78 Urbański T, Kwiatkowski B, Roczn. Chem., **13**, 585 (1933).
79 Long F M, Mem. poudres, **35**, 213 (1953).
80 Selig W, Explosivstoffe, **15**, № 8, 174 (1966)
81 Selig W., Explosivstoffe, **17**, № 4, 73 (1969).
82 Michand Ch., Merx H, Poulain G, Lepage S, C. r., **267**, Ser. C, № 10, 652 (1968).
83 Somlo F., Z ges. Schiess- u Sprengstoffe, **35**, 175 (1940).
84. Šimeček J., Chem. Listy, **51**, 1323, 1699 (1957); Anal. Chem, **33**, № 2, 260 (1961).
85 Jones W. H, J. Am. Chem Soc, **76**, № 3, 829 (1954).
86 Epstein S, Winkler C, Canad J Chem., **29**, 731 (1951).
87. Tabouis F., Ortigues M, Aubertein P., Mém poudres, **33**, 59 (1951); Gross K. A, J. Cryst. Growth, **6** (2), 210 (1970)
88. Пат. США 2770195, 1956
89 Urbański T., Piblich J., Wiad. Techn. Uzbr, **43**, 79 (1939).
90. Tonegutti M, Chim. et ind., **17**, 517 (1935)
91. Haid A., Becker F., Dittmar P., Z ges Schiess- u. Sprengstoffw., **30**, 66, 105 (1935).
92 Robertson A. J. B, Trans. Faraday Soc., **45**, 85 (1949).
93 Brandimarte E., Rev. narittime, suppl. techn, 88 (1953).
94 Médard M. L., Tables thermochimiques a lusage des techniciens des Substances explosiva, 1954.
95. Avogadro M., Mém artill france, **10**, 875 (1931).
96. Tonegutti M., Z. ges Schiess- u. Sprengstoffw, **32**, 93 (1947).
97 Апин А. Я, Лебедев Я. А., ДАН СССР, **114**, 819 (1957).
98. Urbański T., Galas T, C. r., **209**, 558 (1939).
99 Kast H, Angew Chem, **35**, 72 (1923).
100 Пат. США 3138496, 1964, 3000719; 3000720.
101 Пат ФРГ 1078918, 1960.
102. Pennie A. M, Sterling T S, Canad J Chem Eng, **36**, 82 (1958)
103. Le Roux A, Mém poudres, **33**, 95 (1951); Bull. anal., **14**, № 3, 1, 1429 (1953).
104 Koch H, Freiwald H., Explosivstoffe, **9**, № 10, 221 (1961)
105. Пат. ФРГ 1221945, 1967.
106 Пат США 3320883, 1967; 3400025, 1968; 3440115, 1969.
107 Williamson W. O., J. Appl. Chem., **8**, № 10, 646 (1958).
108. Williamson W. O., J. Appl Chem., **8**, № 10, 658 (1958).
109 Англ пат 1093544, 1967; 1134564, 1968.
110 Пат. США 29822639, 1961.
111. Австр пат. 231043, 1960.
112 Пат. ФРГ 1172589, 1966
113. Пат. ФРГ 1072169, 1960.
114. Денбиг К. Г., Теория химических реакторов, Изд. «Наука», 1968, стр. 124
115 Denbigh K. G, Chem Eng Sci, **14**, 25 (1961).
116. Жилин В Ф, Збарский В Л, Шутов Г М, Орлова Е Ю, ЖФХ, **40**, 504 (1966)
117. Gillies A., Williams H., Winkler C., Canad. J. Chem., **29, 377** (1951).
118 Пат. ФРГ 10011891, 1957,

119 Англ пат 595354, 1947; пат США 2434230, 1948
120 Dahmen E., Heertjes P., C. A., 38, 2627 (1944); König W., Angew. Chem., 67, 157 (1955), англ пат 626926, 1949, пат. США 2478164, 1949, Малькова Т. В., ЖОХ, 24, № 7, 1157 (1954); Dubar J., Calzia J., C. r., 266, Ser. C, № 15, 1114 (1968).
121 Канад пат. 481058, 1945.
122 Пат США 268671, 1954
123 Pérez Pardo L., Rev. Aeronautica, 2, 339 (1941); C. A., 38, 2821 (1944).

ОКТОГЕН



Октоген (циклотетраметилентетранитрамин, 1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-тетразациклооктан, октагидро-1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-тетразин, HMX), молекулярный вес 296,17, высокоплавкое белое кристаллическое вещество, существующее в четырех кристаллических модификациях, впервые обнаружен в 1941 г. Райтом [1, 2] и Бахманом [3] и независимо от них в 1943 г. Фишером [4] как примесь к гексогену, полученному уксусноангидридным способом.

Содержание октогена в таком гексогене достигает 10%. Незначительные количества октогена присутствуют также и в гексогене, полученном окислительным способом [5]. Вполне понятно, что было необходимо знать свойства, а также условия образования октогена. Это особенно важно, потому что из четырех известных полиморфных его форм * три метастабильные и обладают повышенной чувствительностью к механическим воздействиям. Необходимость удаления нестойких и более чувствительных к механическим воздействиям полиморфных форм октогена вызывает дополнительные трудности при очистке гексогена, полученного уксусноангидридным способом.

Долгое время октоген интересовал исследователей исключительно как вещество, сопровождающее гексоген. Однако в последние годы его начали изучать как самостоятельное взрывчатое вещество, так как октоген, обладая всеми положительными качествами гексогена, выгодно отличается от него более высокой термостойкостью, большей плотностью и соответственно лучшими взрывчатыми характеристиками.

Первое преимущество октогена позволяет использовать его в зарядах, подверженных воздействию высоких температур, например при проведении взрывных работ в глубоких и сверхглубоких скважинах, в снарядах скорострельных автоматических пушек, в боеприпасах для сверхзвуковой авиации. Второе преимущество дает

* По некоторым источникам — пяти [3, 6].

возможность существенно повысить плотность и эффективность применяемых взрывчатых материалов. Так, замена гексогена на октоген во взрывчатых смесях приводит к увеличению их скорости детонации, бризантности и мощности.

Химия процессов получения и свойства

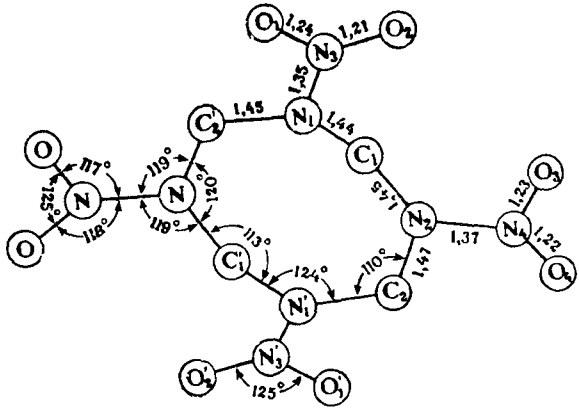
Свойства и строение

Октоген плавится с разложением. Поэтому его температуру плавления определяют в специальном блоке при минимальном времени нагревания, необходимом только для прогрева и плавления образца. При определении по этой методике температура плавления октогена равна 278,5—280 °С. Температура плавления октогена, перекристаллизованного из нитрометана, составляет 276—280 °С (с разложением) [1, 7, 8]. Длительное пребывание образца при высоких температурах приводит к занижению температуры плавления (при обычных методах определения) из-за разложения части октогена. Теплота образования октогена 17,1 [9, 10] — 17,92 ккал/моль [11]. Теплоемкость октогена при различных температурах [9, 10] приведена ниже:

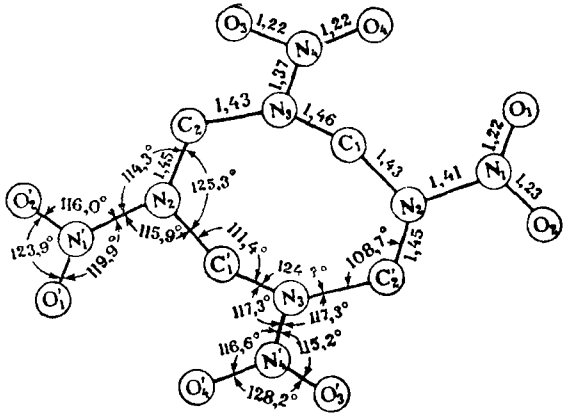
T, °С	—75	0	25	50	75	85	90	100	150
c_p, кал/(г·°С)	0,153	0,228	0,248	0,266	0,282	0,288	0,290	0,295	0,315

Мак-Кроун [6, 12] обнаружил четыре кристаллические модификации октогена, стабильные при различных температурах (от комнатной до температуры плавления) и различающиеся плотностью, растворимостью, показателями преломления и чувствительностью к удару (табл. 41). Взаимные превращения полиморфных форм октогена носят обратимый характер (табл. 42).

Ромбические кристаллы β-модификации имеют меньшую чувствительность, чем мелкие игольчатые кристаллы α-, γ- и σ-модификаций. В работе [14] определено давление паров и теплота сублимации β-модификации октогена. Ниже приведены стереоструктуры молекул α- и β-модификаций октогена [15, 16]:



α-модификация



β-модификация

Таблица 41

Свойства кристаллических модификаций октогена [1, 7, 12, 13, 15]

Показатели	Модификации			
	β (I)	α (II)	γ (III)	δ (IV)
Область существования, °С	До 115	От 115 до 156	~156	От 156 до т. пл.
Стабильность при комнатной температуре	Стабильна	Метастабильна	Метастабильна	Нестабильна
Плотность кристаллов, г/см³	1,96	1,37	1,82	1,78
Форма кристаллов	Моноклинные массивные	Орторомбические игольчатые	Моноклинные пластинчатые	Гексагональные игольчатые
Относительная нечувствительность *	325	60	45	75
Показатель преломления				
α	1,589	1,562	1,537	1,58
β	1,594	1,561	1,585	1,60
γ	1,73	1,72	1,666	1,74
Кристаллографические характеристики				
a	6,50	15,4	10,95	7,66
b	10,93	23,89	7,93	—
c	7,32	5,913	14,61	32,49
β, градус	103,3	—	119,4	—
Число молей в решетке α	2	8	4	6
определено	1,91	1,84	1,76	1,80
вычислено	1,943	1,839	1,78	1,786

* Наибольшая величина отражает наименьшую чувствительность.

Различные модификации октогена, по данным Мак-Кроуна [12] и Райта [6, 17], приготовляют следующим образом (см. также способы получения октогена). β-Модификацию получают при медленном охлаждении горячего насыщенного раствора октогена в ацетоне, уксусной и азотной кислотах, ацетонитриле или нитрометане α-Модификация может быть приготовлена кристаллизацией из тех же растворителей, но при более быстром охлаждении Обычно ее получают растворением β-модификации в горячей 30—70% азотной кислоте или кипящей 50% уксусной кислоте и последующим охлаждением раствора без перемешивания

γ-Модификация может быть получена из тех же растворителей, что I и II, но при более быстром охлаждении Для этого обычно раствор октогена в 50% уксусной кислоте в течение 5 мин при интенсивном перемешивании охлаждают в ледяной бане до 20 °С и выдерживают при этой температуре 1,5—2 мин γ-Модификация может быть получена также отгонкой с водяным паром растворителя из горячего раствора октогена в насыщенном водой циклогексаноне

δ-Модификацию получают нагреванием β-модификации октогена до 180 °С или кристаллизацией октогена из растворителей, в которых он слабо растворяется, таких, как уксусная кислота или трис(β-хлорэтил)фосфат, при выливании растворов небольшими порциями на лед

Кристаллические модификации могут быть получены также при нагревании октогена до определенной температуры Например, β-модификация превращается в α-модификацию выше 102—104,5 °С, α и γ — выше 160—164 °С; γ — метастабильна до 160—164 °С, и при повышении температуры до температуры плавления образуется δ модификация (табл. 42).

Таблица 42

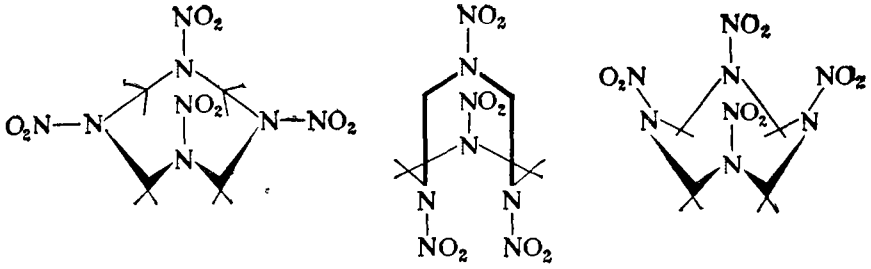
Время, необходимое для взаимных превращений полиморфных форм октогена при 25 °С в различных растворителях [2]

Переход модификации	Нитрометан	Ацетон	50%-ный ацетон	50%-ная уксусная кислота	Вода
α в β	60 мин	3 ч	8 ч	Не меняется за 48 ч	Не меняется за 100 ч
γ в β	10 мин	3 мин	2 ч	56 ч	100 ч
δ в β	0,5 мин	5 с	4 мин	1 ч	2 ч
δ в γ	10 мин	—	—	Не меняется 10 ч	

По данным работы [12], модификации α, β и γ при температурах выше 156 °С переходят в δ-модификацию Однако эти данные полемичны [12, 18]. Более детальная информация о приготовлении полиморфных форм октогена дана в работах [19—21]

На основании изучения полиморфов октогена методами рентгеноструктурного анализа, а также их ИК-спектров и диэлектрических констант показано [17], что полиморфы октогена являются клетчато-решетчатыми конформационными модификациями. На основании величин атомной поляризации P_A* предложено следующее пространственное построение конформаций молекул октогена α-, β- и γ-модификаций:

* Влияние полярных групп на атомную поляризацию P_A алгебраически аддитивно, и, следовательно, P_A уменьшается, если эти группы направлены симметрично в противоположные стороны.



α ($P_A = 21{,}2\ см^3$) β ($P_A = 5{,}3\ см^3$) γ ($P_A = 28{,}7\ см^3$)

При этом у октогена α- и γ-модификаций проявляется динамическая конформация, выражающаяся в зависимости деформационной поляризации P_{E+A} от температуры. Следовательно, в пределах пространства, занимаемого в кристалле, молекулы этих форм октогена излучают конформационную энергию определенной частоты. Сатон [22] показал, что в кристаллах октогена существуют водородные связи.

Октоген практически нерастворим в метиловом, этиловом, изобутиловом спиртах, в бензоле, толуоле, ксилоле, серном эфире, плохо растворим в дихлорэтане, анилине, нитробензоле и диоксане. В воде при 15—20 °С растворяется ~ 0,003%, при 100 °С — ~0,02%. Ниже приведены значения растворимости октогена в различных растворителях при 25 °С [1]:

	г/100 г раствора
Ацетонитрил	1,98
Диметилформамид	4,4
Дихлорэтан (при 70 °С)	0,125
Метилэтилкетон	0,46
Нитробензол	0,129
Нитрометан	0,778
Нитроэтан	0,172
Триэтилфосфат	1,75
Уксусная кислота	0,0375
Этилацетат	0,02
Этилбромид	0,02

	г/100 мл раствора
Ацетон	2,2
Бутиролацетон	21
Метилизобутилкетон	1,8
Нитрометан	1,1
Циклогексанон	5,2
Циклопентанон	1,3

	г/100 мл растворителя
Диоксан	0,144
Хлороформ	0,003
Четыреххлористый углерод	0,002

Октоген не гигроскопичен (гигроскопичность при 30 °С и относительной влажности 95% равна 0,0%). Исследованы также абсорбционные свойства октогена по отношению к воде [23] и бромистому стеарилтриметиламмонию [24, 25] с облучением и без облучения. Установлено, что гамма-облучение, особенно в присутствии паров воды, увеличивает поверхностную активность γ-модификации октогена.

Таблица 43

Растворимость октогена в некоторых растворителях (%)

Температура, °С	Ацетон	Бутилацетат	Анилин	Мононитротолуол
22	2,10	2,10	0,14	—
27	2,65	—	0,35	—
37	3,52	—	—	—
44	4,0	0,38	—	0,89
56	4,13	—	0,49	1,23
60	—	0,57	—	—
68	—	—	0,67	—
78	—	—	0,89	—
83	—	—	1,05	—
90	—	—	1,19	—
99	—	—	1,38	—
104	—	0,88	2,09	1,98

В табл 43 и на рис. 111 показана растворимость октогена в некоторых растворителях.

Химические свойства. В химическом отношении октоген — сравнительно малоактивное соединение. При хранении на свету он практически не изменяется. Вода, 2% растворы азотной и серной кислот при кипячении в течение 6 ч практически не разлагают октоген. Концентрированная серная кислота разлагает октоген несколько медленнее, чем гексоген Щелочной гидролиз октогена протекает значительно быстрее Так, при длительном кипячении октогена в 1% растворе соды он полностью разлагается. При обработке октогена раствором щелочи в водном ацетоне происходит гидролиз с меньшей скоростью, чем скорость гидролиза гексогена в сравнимых условиях. Энергия активации гидролиза гексогена равна 14 ккал/моль, а октогена — 25 ккал/моль. Это различие в скоростях гидролиза использовано [26] при отработке метода анализа смесей октогена и гексогена, точность определения до ±0,2%.

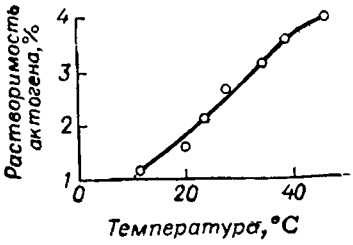


Рис. 111. Растворимость октогена в ацетоне.

Октоген дает молекулярные комплексы со многими соединениями. С диметилформамидом он образует стабильный молекулярный комплекс [1 : 1], имеющий характерные абсорбционные, оптические, кристаллографические и колориметрические характеристики [27, 28]. Предполагаемое наличие водородной связи в комплексе октоген — диметилформамид при исследовании спектрометрическим методом с заменой водорода на дейтерий не подтвердилось [27]. Силг [29] изучил 10 комплексов октогена с различными азотсодержащими органическими соединениями рентгеноструктурным и дифференциально-термическими методами, а также с помощью ИК-спектроскопии.

Приведены данные [30] о новых молекулярных комплексах октогена с диметилацетамидом (ДМА), γ-бутиролактоном (БЛ), *N*-метил-2-пирролидоном (МП) и циклопентаноном (ЦП). Комплексы испытаны в пиролизной печи, изучены методом ДТА, определена их чувствительность к удару (навеска 40 г между двумя роликами на наждачной бумаге и без нее). Данные приведены в табл. 44.

Таблица 44

Некоторые свойства комплексов октогена

	Чувствительность к удару (высота падения груза 2,5 кгс, при которой происходит 50% взрывов), см		Теплота разложения, ккал/моль
	с бумагой	без бумаги	
Октоген	27	37	—
Октоген ДМА	137	311	3,2 (50%β + 50%δ)
Октоген БЛ	208	309	2,5 (β)
Октоген МП	311	3 взрыва из 22 при 320	2,2, (смесь, больше β, чем α)
Октоген ЦП	264	Взрывов нет	0,7

Термическая стойкость. Октоген значительно более стоек, чем гексоген. При нагревании в вакууме 5 г образца в течение 40 ч октоген и гексоген образуют газообразные продукты: при 120 °С — 0,4 и 0,9 см³, а при 150 °С — 0,6 и 2,5 см³ соответственно [1].

По данным Робертсона [31—33], изучавшего разложение октогена и гексогена выше их температуры плавления, разложение обоих веществ протекает по закону первого порядка. Для гексогена период полураспада при 213 °С составляет 410 с, а при 299 °С — 0,25 с. Для октогена эта величина при 271 °С составляет 16 с, а при 314 °С — 0,45 с. Смесь гексогена с 25% октогена разлагается с такой же скоростью, как один гексоген. Энергия активации распада для октогена составляет 52,4 ккал/моль, $\lg B = 19{,}7$ ($E = 52{,}0$ ккал/моль) [34] Исходя из анализа газообразных продуктов, полученных за 2 мин при 280 °С, предложено следующее уравнение

реакции разложения:

$$C_4H_8N_8O_8 \longrightarrow 0{,}95NO + 1{,}51N_2O + 1{,}16N_2 + 0{,}57CO$$

В работе [35] имеется некоторое несоответствие с результатами работы Робертсона. Авторами [35] показано, что механизм реакции и состав газообразных продуктов распада изменяются в трех изученных температурных пределах: 226—245 °С; 245—270 °С и >270 °С

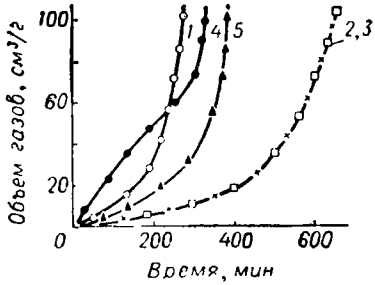


Рис. 112. Термическое разложение октогена при 215 °С.

1—исходный октоген, *2 3*—октоген, перекристаллизованный из диметилформамида; *4*—продукт, выделенный из маточного раствора диметилформамида, *5*—октоген, перекристаллизованный из дметилформамида, а затем из ацетона

Исследование термического распада октогена и гексогена в растворе (растворитель — динитробензол) и в твердом состоянии при 150—230 °С (ниже температуры плавления) показало, что в жидком состоянии скорость распада обоих соединений больше, чем в твердом [36] В растворе и в твердом состоянии октоген разлагается медленнее, чем гексоген. При определении температурной зависимости скорости распада получены коэффициенты уравнения Аррениуса E и B для твердого октогена и октогена в растворе при 37,9 ккал/моль и $10^{16,0}$ $с^{-1}$, а также 44,9 ккал/моль и $10^{11,2}$ $с^{-1}$.

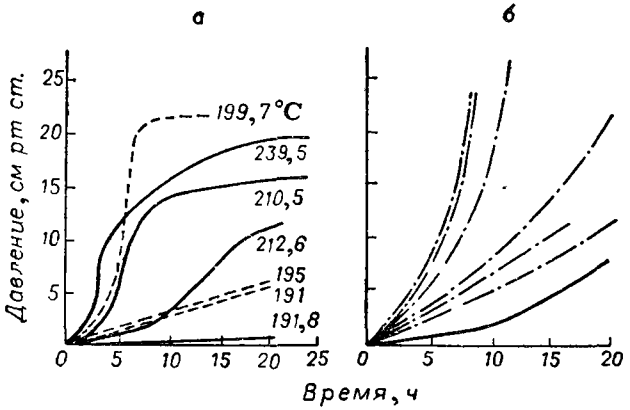


Рис. 113. Кривые разложения октогена (——) и гексогена (— — — —) при различных температурах (*а*) и смесей октогена с тротилом (—•—•—) при 187,3—188,5 °С (*б*).

Масс-спектрометрическое определение состава газообразных продуктов разложения β-модификации [37] показало, что механизм реакции и состав продуктов изменяются в трех температурных ин-

тервалах: 226—245, 245—270 и выше 270 °С. Удаление газообразных продуктов разложения не влияет на индукционный период.

Некоторые данные о влиянии способа очистки на термическую стойкость октогена приведены Максимовым [38] Показано, что применение в качестве растворителя диметилформамида, склонного к образованию молекулярного комплекса с октогеном [28, 39], приводит к некоторому повышению температуры плавления октогена и к значительному увеличению его стойкости (рис. 112). Заметное снижение стойкости октогена после повторной кристаллизации из ацетона авторы объясняют превращением его в другую полиморфную форму. Обработка октогена окисью и двуокисью азота, а также гамма-облучение вызывает увеличение скорости термического разложения [25], что, по мнению авторов, связано с образованием термически неустойчивых поверхностных комплексов Облучение октогена, содержащего примесь гексогена, приводит к существенному понижению его температуры плавления [40], однако для чистого октогена подобное явление не наблюдали [41]

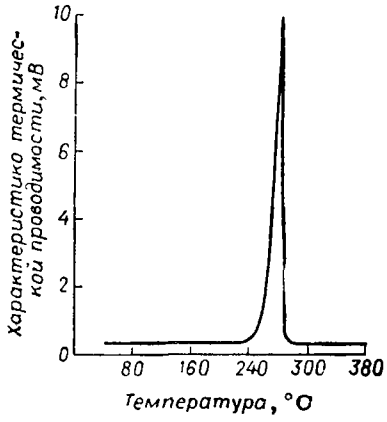


Рис. 114. Пиролизная кривая октогена (99,5%-ной чистоты).

Исследование скорости термического разложения октогена и его смесей с тротилом (рис. 113) показало, что разложение октогена, подобно гексогену, описывается уравнением первого порядка [42]. При нагревании октогена в пиролизной печи разложение наступает при 280 °С: по данным термографических исследований он начинает разлагаться при 260 °С (рис. 114) [43, 44], смеси октогена с тротилом менее стабильны, чем каждый из компонентов [44].

Была исследована термическая стойкость октогена, содержащего добавки нитрата целлюлозы, трис(β-хлорэтил)фосфата, дифениламина, и показано, что состав газообразных продуктов разложения зависит от взаимодействия между компонентами в конденсированной фазе [45].

Результаты изучения влияния температуры на задержку вспышки октогена [46] приведены ниже:

Температура, °С . . .	350	342	333	314	308	280	275
Задержка вспышки, с	1,7	1,9	2,2	3,3	4,2	5,3	10,0

В работе [47] исследовано влияние давления на задержку самовоспламенения октогена. По другим данным [11], температура вспышки октогена 337 °С, однако он не вспыхивает при падении в медную пробирку, нагретую до 360 °С [48].

Взрывчатые свойства. Расчетная теплота взрыва октогена составляет 1356 кал/г (вода — жидкость) и 1222 кал/г (вода — газ). Теплота сгорания 2255—2362 кал/г [9, 10].

При определении бризантного действия октогена по песчаной пробе было получено 54,5—60,4 г измельченного песка вместо 48 г

для тротила. Мощность взрыва, измеренная в баллистической мортире, составила 150%, а в бомбе Трауцля 145% от мощности тротила [9, 10].

Скорость детонации октогена 9124 м/сек (при $\rho = 1{,}84$). Скорость горения октогена невелика и практически не зависит от плотности заряда:

Давление, кгс	12,5	52	154	205
Скорость горения, г/(см²·с)				
при $\rho = 1{,}66$	0,489	1,48	3,91	5,20
при $\rho = 1{,}02$	0.48	1,43	3,31	5,13

При определении чувствительности к удару β-модификация октогена дает 50% взрывов при падении 5 кгс груза с высоты 42 см, а α-модификация — с высоты 12 см.

Определение термостабильности октогена при 100 °С показало, что потери в весе за первые 48 ч составляют 0,05%, за последующие 48 ч — 0,03% [9, 10] Вакуумная проба с образцом в 5 г дает 0,37 см³ газа за 40 ч при 100 °С, 0,45 см³ — при 120 °С и 0,62 см³ при 150 °С [1]

Проведено исследование условий перехода горения порошкообразного октогена в детонацию [50], влияния флегматизатора на возбуждение и развитие взрыва при ударе [51], действия сенсибилизатора на чувствительность β-модификации [52]. Было показано, что введение в состав пороха ХМ 29 стеарата свинца снижает или полностью устраняет опасность работы с ним, не ухудшая других характеристик пороха [53]

В литературе имеются сведения о взрывчатых характеристиках составов на основе октогена Так, для составов PBX 9404 [94% октогена, 3% нитратцеллюлозы и 3% трис(β-хлорэтил)фосфата] и LX 04 (85% октогена и 15% Витола А) определен экспериментально состав продуктов взрыва [54]; измерены параметры ударных волн для смесей октогена с тротилом и пластичными веществами [55] Для октогена и его смесей с алюминием, нитрометаном и тетрилом имеются данные о бризантности и давлении детонации [56].

Получение октогена

Октоген был впервые выделен как примесь, повышающая чувствительность к механическим воздействиям, из технического гексогена, полученного уксусноангидридным способом [2, 3, 7]. Одновременное образование гексогена и октогена предопределило направление поиска оптимальных условий получения этих соединений.

Было найдено, что при использовании одних и тех же исходных компонентов (уротропин, уксусная и азотная кислоты, уксусный ангидрид и нитрат аммония), изменяя соотношение между ними, температуру реакции и порядок смешения, можно сдвинуть процесс в сторону преимущественного образования либо гексогена, либо октогена. Жесткие условия (повышенная температура, большее количество уксусного ангидрида) способствуют образованию гексогена, в мягких условиях получают октоген. При синтезе октоген получают в двух модификациях — α и β; образование той или иной модификации, в первую очередь, определяется температурными условиями выделения кристаллов.

Ниже приведены прописи получения указанных модификаций в соответствии с данными работы [1].

Получение α-модификации [1, 5, 58—66]. В реактор с мешалкой, термометром и тремя капельными воронками помещают уксусную кислоту (13 моль), уксусный ангидрид (0,12 моль), параформальдегид (0,57 моль)* и перемешивают 15 мин при 45 °С. К полученной смеси одновременно приливают раствор уротропина (0,72 моль) в уксусной кислоте (2,75 моль), уксусный ангидрид (3,13 моль) и раствор нитрата аммония (1,1 моль) в азотной кислоте (1,48 моль), и после окончания слива реакционную массу выдерживают 15 мин. Затем медленно приливают уксусный ангидрид (3,13 моль) и раствор нитрата аммония (1,65 моль) в азотной кислоте (2,22 моль) и, наконец, снова уксусный ангидрид (1,57 моль). После выдержки в течение 60 мин к полученному раствору приливают 350 г горячей воды и массу кипятят с обратным холодильником 30 мин. После охлаждения до 20 °С (добавляют лед) кристаллы октогена отфильтровывают и промывают три раза холодной водой. Выход октогена 200 г (~95%), содержание в нем примесей менее 10%.

α-Модификация октогена может быть превращена в β-модификацию кристаллизацией из кипящего ацетона, ацетонитрила или циклогексанона при использовании разных весовых количеств октогена и растворителя.

Перекристаллизованный октоген имеет температуру плавления 278—279 °С.

Получение β-модификации [1, 58]. Процесс проводят в две стадии; на первой стадии, которая осуществляется в реакторе, аналогичном описанному выше, смешивают в заданном соотношении уротропин, ледяную уксусную кислоту, уксусный ангидрид, нитрат аммония и азотную кислоту при 45 °С и после окончания смешения реагентов раствор выдерживают 15 мин; на второй при той же температуре в реакционную массу сливают раствор нитрата аммония в азотной кислоте, одновременно с уксусным ангидридом, и раствор выдерживают 65 мин. Затем реакционную массу выливают в воду и кипятят 12 ч на паровой бане Выпавшие кристаллы содержат 73 % октогена, остальное — гексоген. Октоген очищают от гексогена при кипячении с водным раствором тетрабората натрия, к которому добавлен NaOH для поддержания pH = 8,7 ÷ 9,7. Полученный осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из нитрометана. В ряде работ при описании метода получения октогена не указано, в какой модификации он получается.

Получение октогена по Фишеру [4]. К раствору уротропина (0,5 моль) в уксусной кислоте при 50 °С одновременно из двух капельных воронок дозируют раствор нитрата аммония (1 моль) в 99% азотной кислоте (2 моль) (так называемый тринитрат аммония) и уксусный ангидрид (3,5 моль) таким образом, чтобы

---

* Параформальдегид добавляют для повышения выхода октогена [66, 67], автор работ [68, 69] считает его стабилизатором.

вначале получить небольшой избыток тринитрата аммония. Выход октогена составляет 40%, если согласиться с предположением Фишера, что из 1 моль уротропина можно получить 1,5 моль октогена:

$$2C_6H_{12}N_4 + 8HNO_3 + 4NH_4NO_3 + 12(CH_3CO)_2O \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 3(CH_2NNO_2)_4 + 24CH_3COOH$$

Предложен ряд методов получения октогена из промежуточных продуктов нитролиза уротропина, чаще всего из динитропентаметилентетрамина (ДПТ). ДПТ получают при действии на раствор уротропина в ледяной уксусной кислоте смеси азотной кислоты (2,2 моль) и уксусного ангидрида (6,4 моль) при 15—30 °С с выходом ~ 20% [63].

Райт с сотрудниками получил октоген, обрабатывая ДПТ концентрированной азотной кислотой при 10 °С. Они же предложили более рациональный процесс с использованием нитрата аммония и азотной кислоты, осуществленный в двух вариантах [64, 70].

По первому варианту смешивают ДПТ с раствором нитрата аммония (3 моль) в 99,6%-ной азотной кислоте (7 моль) в течение 15 мин при 70 °С, выдерживают смесь 20 мин при 60 °С, 10 мин при 25 °С и затем выливают в лед. Влажный осадок нагревают с 70% HNO_3 до прекращения выделения бурых паров, охлаждают и выливают в воду. Выход октогена составляет 65%.

По второму варианту смешивают ДПТ (1 моль), нитрат аммония (1,6 моль) и 98-ную азотную кислоту (3,2 моль) в течение 1 ч при 60—65 °С, далее массу разбавляют водой и нагревают 12 ч на паровой бане. Выход октогена составляет 75%.

Метод получения октогена из 1-ацетоксиметил-3,5,7-тринитро-1,3,5,7-тетразациклооктана, предложенный Бахманом с сотрудниками [2, 71], также основан на использовании ДПТ.

Согласно этому процессу к суспензии ДПТ в уксусном ангидриде быстро добавляют азотную кислоту. При этом весь ДПТ переходит в раствор и выпадает 1-ацетоксиметил-3,5,7-тринитротетразациклооктан, который отфильтровывают, промывают и сушат. Температура плавления полученного продукта 152 °С, выход 80%.

Для превращения в октоген ацильное производное при 65 °С добавляют одновременно с уксусной кислотой и раствором нитрата аммония в азотной кислоте к смеси уксусной кислоты, уксусного ангидрида и нитрата аммония. Затем массу выдерживают и разбавляют водой. Выделившийся продукт отфильтровывают и обрабатывают кипячением в разбавленном растворе аммиака. В результате такой обработки получают чистый октоген с выходом по ДПТ 80%.

Стабилизация, очистка и анализ октогена

В описанных способах, как правило, октоген выпадает из реакционной массы в виде мелких кристаллов высокочувствительной α-модификации с примесью еще более чувствительных кристаллов γ- и δ-модификаций.

В работе [72] предложен способ превращения указанных модификаций октогена в стабильную менее чувствительную β-модификацию. Для этого октоген, отделенный от отработанной кислоты, суспендируют в безводной уксусной кислоте и вносят порциями в отработанную кислоту (1 ч. в 6 ч.). Полученную смесь нагревают при 100 °С до полного растворения октогена, затем охлаждают до 30 °С, вносят следующую порцию суспензии, снова нагревают и повторяют эти операции до полной обработки всей суспензии. В работе [73] также предложен способ перевода октогена в β-модификацию. С этой целью горячий раствор октогена-сырца в ацетоне или другом растворителе охлаждают до 20—35 °С, вносят затравку кристаллов β-модификации и добавляют воду. Растворитель отгоняют, охлаждают оставшуюся массу до 30—40 °С и отфильтровывают β-форму октогена.

В работах [74—77] также предлагают перевод октогена в β-форму в присутствии агломерирующих добавок (бутилацетат, изобутилацетат, циклогексанол) для улучшения фильтруемости. В указанных работах приводятся различные режимы обработки.

Предложен метод получения мелких кристаллов октогена, сопровождающийся очисткой, дросселированием суспензии октогена в нерастворяющей его жидкости [78, 79, 80]. Отделение мелких частиц от крупных [79] проводят в циклонном сепараторе. После выделения из суспензии кристаллы могут быть подвергнуты агломерации, например смесью бутилацетата с диоктилфталатом. Обработанный таким образом октоген обладает меньшей чувствительностью к удару. Указанные методы не гарантируют полной очистки октогена.

Очистка. Очистка октогена от гексогена и других примесей может быть осуществлена двумя методами. Первый основан на большей устойчивости октогена к действию щелочей [26], другой — на разной растворимости октогена и гексогена в ацетоне, 2-нитропропане и других растворителях.

В патентной литературе имеются примеры очистки октогена от гексогена кристаллизацией его из диметилсульфоксида, ацетона, ацетонитрила и циклогексанола. По этим данным дважды перекристаллизованный продукт содержит 99% и более октогена.

Высокая степень очистки октогена может быть достигнута переводом его в труднорастворимые комплексные соединения при обработке диметилформамидом, диметилацетамидом, диметиланилином. Отфильтрованный от маточного раствора комплекс разрушают водой [28, 38, 39, 81].

Анализ. В работе [82] дан обзор аналитических методов определения смесей октоген — гексоген. Октоген может быть обнаружен в присутствии нитратов и нитраминов (гексоген — раствором дифениламина или дифенилбензидина в серной кислоте). Пробный образец помещают на белый лист бумаги и обрабатывают каплей раствора ДФА в 88% серной кислоте. Через 1 мин появляется

голубое окрашивание, в присутствии других указанных выше веществ окраска проявляется через 5 мин и более [83, 84].

Октоген в отличие от гексогена определяют при растворении образца в избытке дифенилметилформамида и последующем выпаривании избытка растворителя. Появление коричневой окраски при последовательном добавлении $CuSO_4$, NH_4OH, CS_2 и бензола указывает на присутствие октогена [28, 39].

Раствор октогена в концентрированной серной кислоте приобретает красно-фиолетовую окраску в присутствии ионов двухвалентного железа [85, 86]. Октоген может быть также определен по его инфракрасной спектрограмме и рентгеноструктурным анализом [17, 69, 87].

В работе [88] дано определение γ- и α-модификацин в β-модификации методом ИК-спектрометрии.

Количественное определение октогена [89, 90] основано на восстановлении его $CrCl_3$ в растворе диметилформамида и HCl. Метод

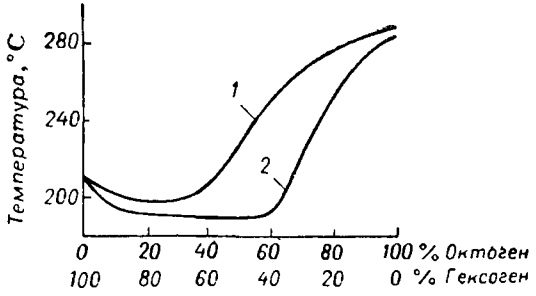


Рис. 115. Пределы плавления смесей гексогена с октогеном:
1 — исчезновение кристаллов, *2* — размягчение образца.

пригоден для определения микроколичеств октогена. Октоген в присутствии гексогена может быть определен следующими методами: по Скуллиону [28, 91] октоген отделяют от гексогена в виде молекулярного комплекса с диметилформамидом. Удовлетворительные результаты дает определение показателя преломления в дифференциальном рефрактометре образца, растворенного в нитрометане [92]. Лучшие результаты, позволяющие определить в октогене примесь гексогена от 0,05 до 5%, дает хроматографический анализ [93—95]. Разработан анализ октогена и гексогена потенциометрическим [96, 97] и спектрофотометрическим [98] методами.

Дан ряд методов анализа октогена в присутствии различных добавок, например поли-2,2-динитропропилакрилата [99], оксамида [100], вольфрама [101].

Количество гексогена в октогене может быть определено термическим анализом по температуре плавления смеси октоген — гексоген (рис. 115) [5, 70].

Интервалы плавкости смесей октоген — гексоген представлены ниже.

Содержание октогена в гексогене, %	Температура, °С	Содержание октогена в гексогене, %	Температура, °С
0	203,3—205	40	187,5—198,5
1	200,8—204	60	188,5—239,5
4	196—203	70	222,5—260,5
10	188,5—198	80	264—270
20	188—196,5	100	279,5—280
30	187—193,5		

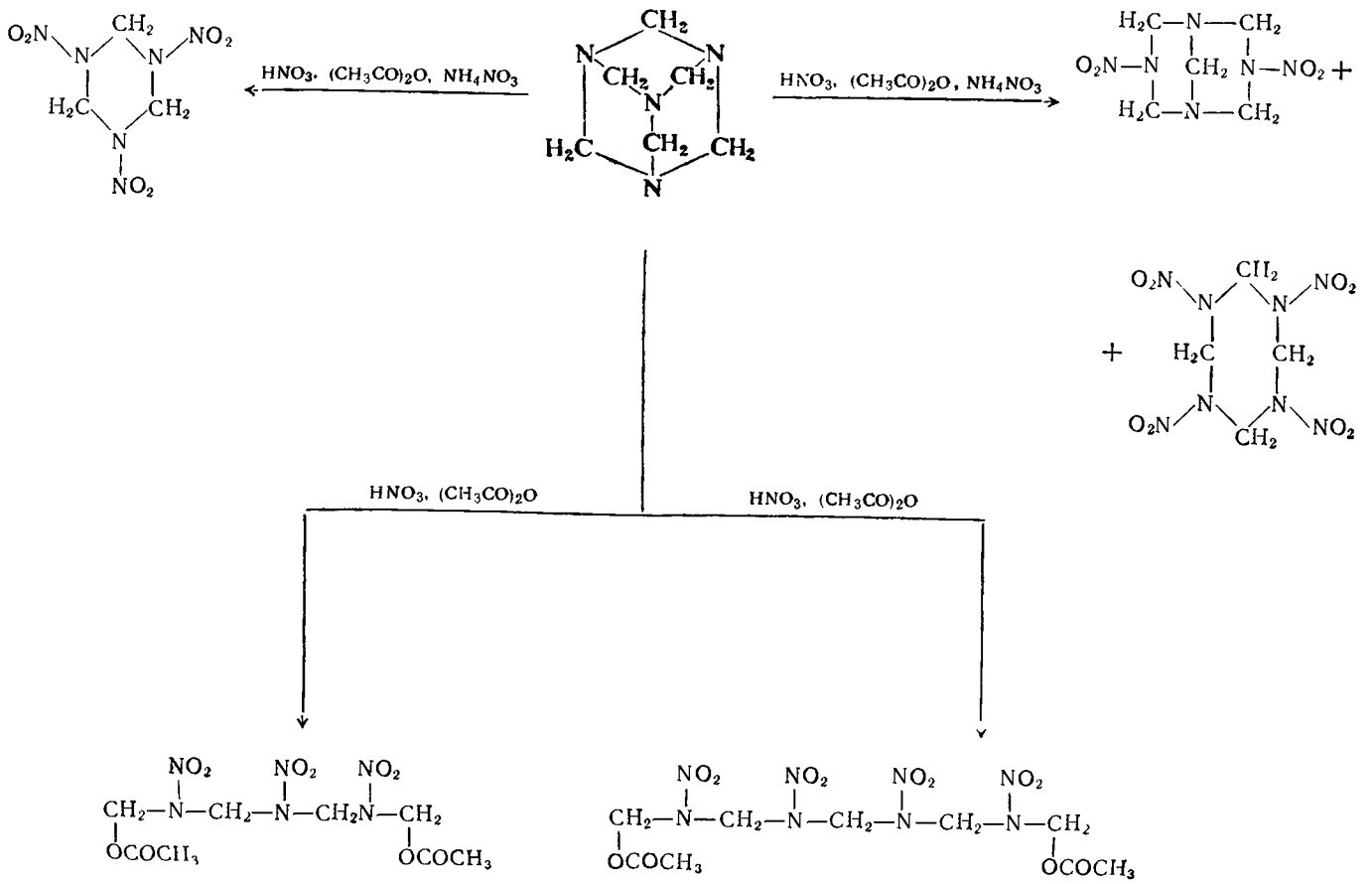
Механизм образования октогена и гексогена из уротропина

Схема Бахмана. Бахман [3] установил, что уротропин в условиях уксусноангидридного метода может подвергаться двум различным типам расщепления: 1) получение смеси веществ с тремя аминными атомами азота — гексоген и линейный тринитрамин (1,7-диацетокси-2,4,6-тринитро-2,4,6-триазагептан); 2) получение смеси веществ с четырьмя аминными атомами азота — октоген, динитропентаметилентетрамин и линейный тетранитрамин (1,9-диацетокси-2,4,6,8-тетранитро-2,4,6,8-тетразанонан).

Первому типу расщепления благоприятствует высокая кислотность среды и повышенная активность нитрующего агента. При высокой кислотности и повышенной активности нитрующего агента в присутствии NH_4NO_3 образуется гексоген, в отсутствие NH_4NO_3 — линейный тринитрамин. При низкой кислотности и пониженной активности нитрующего агента в присутствии NH_4NO_3 образуется октоген, в отсутствие NH_4NO_3 — линейный тетранитрамин. Это может быть выражено также схемой, приведенной на стр. 560.

Для подтверждения предложенного механизма было предпринято исследование процесса нитролиза уротропина в присутствии нитрата аммония с изотопом азота ^{15}N в группе аммония $^{15}NH_4NO_3$ [102]. При смешении компонентов происходит изотопный обмен аминного азота между нитратом аммония и уротропином, который полностью завершается в процессе образования ДПТ. Полученные гексоген и октоген содержат изотопа ^{15}N больше, чем его находилось в уротропине в результате изотопного обмена, что свидетельствует о непосредственном участии молекул нитрата аммония в образовании гексогена и октогена. При этом содержание изотопа ^{15}N в гексогене достигает 37%, а в октогене только 15%, что свидетельствует, по мнению авторов [3], о малой роли реакций с участием нитрата аммония в синтезе октогена.

При введении $^{15}NH_4NO_3$ в реакцию с ДПТ последний обменивает из четырех атомов азота только два, которые не связаны с NO_2-группами [102]. Дальнейшее превращение меченого ДПТ в гексоген и октоген в присутствии $^{15}NH_4NO_3$ не сопровождается


HNO3, (CH3CO)2O, NH4NO3
HNO3, (CH3CO)2O, NH4NO3
HNO3, (CH3CO)2O
HNO3, (CH3CO)2O

увеличением содержания в них ^{15}N. Добавление формальдегида приводит к увеличению общего выхода гексогена и октогена и повышению содержания в них ^{15}N, что свидетельствует о взаимодействии CH_2O с NH_4NO_3.

Схема Эпштейна и Уинклера. Эпштейн и Уинклер [103] исследовали метод Бахмана [3] и нашли, что при снижении количества NH_4NO_3 уменьшается выход гексогена и увеличивается выход октогена, который им удалось довести до 40% (рис. 116). Наибольшее количество октогена образуется, когда реагирует 2 моль нитрата аммония с 1 моль уротропина.

Процесс проводят смешиванием предварительно приготовленных растворов уротропина в уксусной кислоте и нитрата аммония в азотной кислоте с уксусным ангидридом при мольном соотношении компонентов:

$$C_6H_{12}N_4 : NH_4NO_3 \cdot HNO_3 \cdot (CH_3CO)_2O = 1 : 2 : 4 : 7$$

Реакция протекает по следующему уравнению:

$$2C_6H_{12}N_4 \cdot 2CH_3COOH + 4NH_4NO_3 \cdot 2HNO_3 + 12(CH_3CO)_2O \longrightarrow 3(CH_2NNO_2)_4 + 28CH_3COOH$$

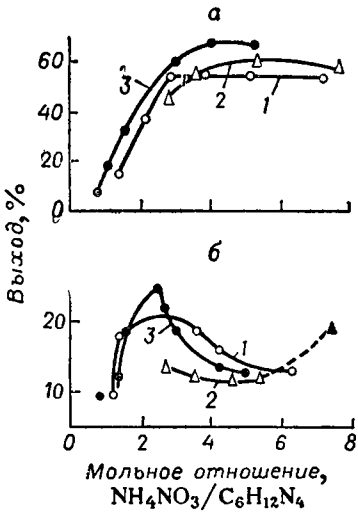


Рис. 116. Влияние количества NH_4NO_3 на выход гексогена (*а*) и октогена (*б*).

Мольное отношение $CH_3COOH/HNO_3/(CH_3CO)_2O/C_6H_{12}N_4$
1 — 194 5,2 20 1; *2* — 194 9,5 20 1;
3 — 104 5,2 20 1

Авторы полагают, что уротропин превращается, по крайней мере, в два промежуточных соединения, причем из одного можно получить и гексоген и октоген, тогда как из другого получается только гексоген. Так, при более поздием добавлении NH_4NO_3 выход гексогена составляет только 30%, в то время как задержка ввода NH_4NO_3 на выходе октогена не отражается.

Оптимальный выход гексогена 70% получается при мольном соотношении:

$$C_6H_{12}N_4 : NH_4NO_3 : HNO_3 : (CH_3CO)_2O = 1 : 2{,}7 \cdot 5{,}2 : 20$$

Дальнейшее увеличение количества NH_4NO_3 на выход гексогена практически не влияет. Оптимальный выход октогена — 25% при тех же соотношениях $C_6H_{12}N_4$, HNO_3 и $(CH_3CO)_2O$ в присутствии 2,3 моль NH_4NO_3

Количество азотной кислоты оказывает значительное влияние на выход гексогена и октогена. При соотношении

$$C_6H_{12}N_4 : (CH_3CO)_2O : NH_4NO_3 = 1 : 20 : 3$$

оптимальный выход обоих продуктов получается в присутствии 6 моль HNO_3 (рис 117). Одновременно увеличение количества NH_4NO_3 сдвигает оптимальный выход гексогена и октогена к более высоким значениям (см. рис. 117). С увеличением количества $(CH_3CO)_2O$ растет выход гексогена и для соотношения

$$C_6H_{12}N_4 : HNO_3 : NH_4NO_3 = 1 : 5{,}2 : 3$$

достигает максимума при 15—20 моль $(CH_3CO)_2O$. Дальнейшее увеличение количества $(CH_3CO)_2O$ не приводит к повышению выхода гексогена. Выход октогена имеет максимум при 15 моль $(CH_3CO)_2O$.

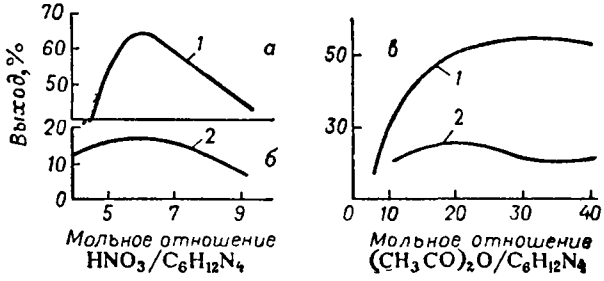
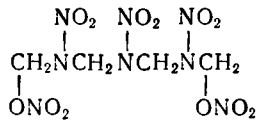


Рис. 117. Влияние количества HNO_3 (*а* и *б*) и $(CH_3CO)_2O$ (*в*) на выход гексогена (*1*) и октогена (*2*).

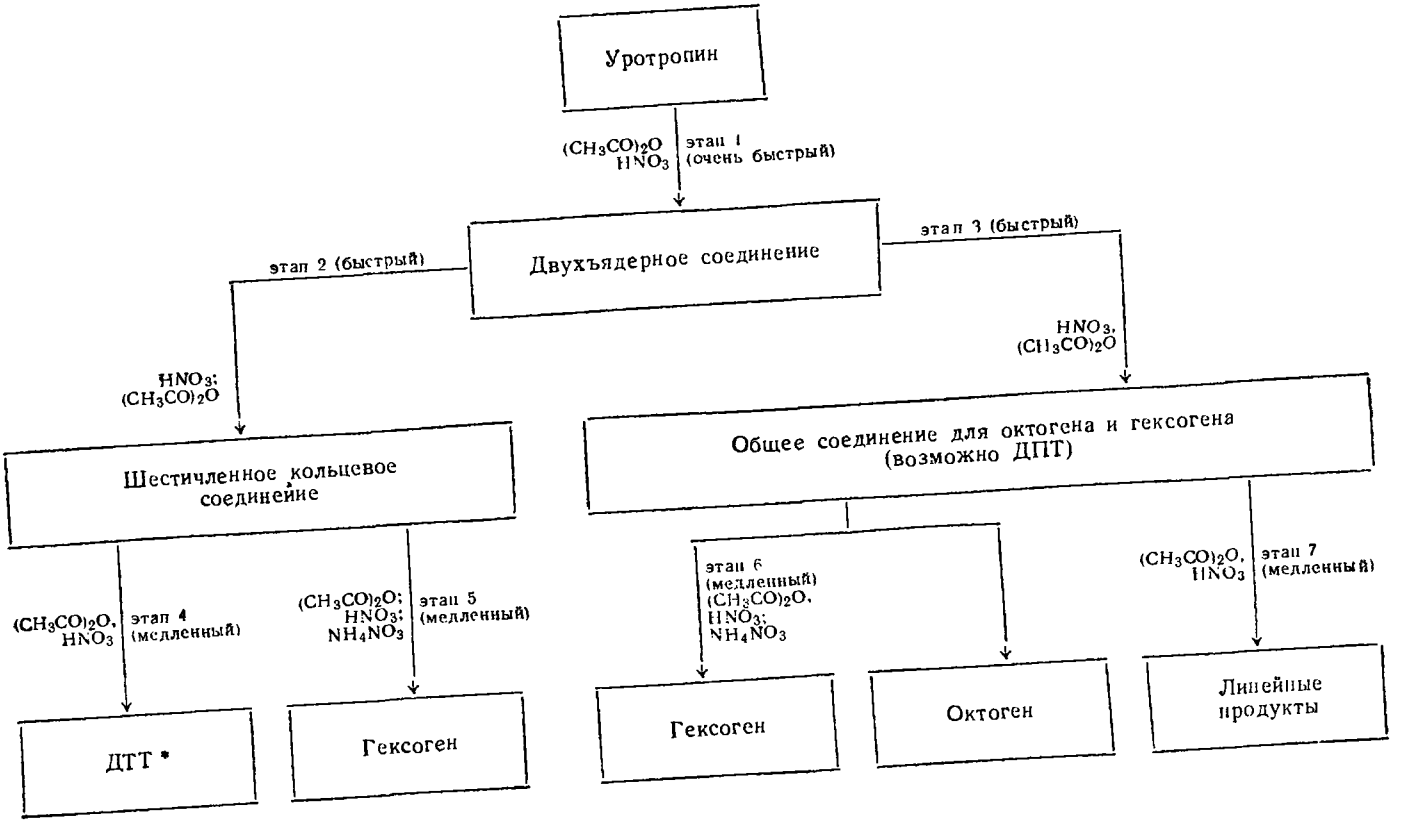
На основании исследований предложена следующая схема нитролиза уротропина азотной кислотой в присутствии нитрата аммония и уксусного ангидрида [103] (см. стр. 563).

Этапы 5 и 6 регулируют скорость процесса образования гексогена и октогена. Если этап 5 устраняется путем замедления подачи в реактор нитрата аммония, то образуются линейные продукты. При этом расход азотной кислоты не снижается, так как линейные продукты содержат такое же число нитрогрупп, как гексоген и октоген. Замена уксусного ангидрида ангидридом азотной кислоты приводит к образованию наряду с гексогеном 1,7-динитрокси-2,4,6-тринитро-2,4,6-триазагептана [63]:



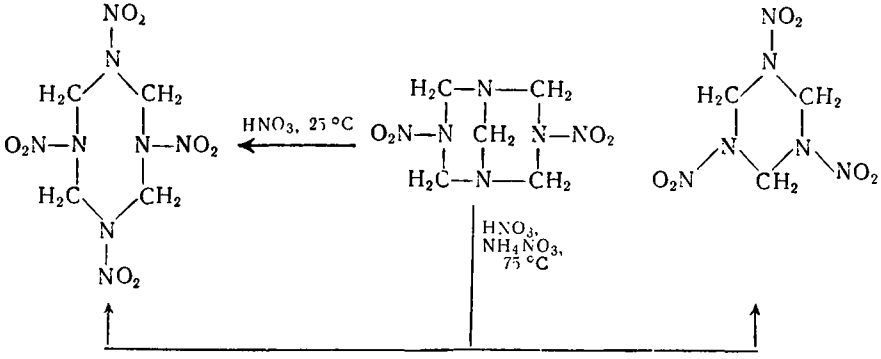
Некоторым доказательством этой схемы могут служить следующие опыты и рассуждения.

При обработке динитрата уротропина уксусным ангидридом в течение четырех дней получается ДПТ [63], нитролиз последнего смесью HNO_3 и NH_4NO_3 (с мольным соотношением 1,78 : 1) при 25 °С и последующем нагревании до 70—75 °С привел к образованию смеси из 52% гексогена и 17% октогена. Изменение

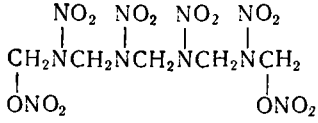


* Диацетокситетраметилентринитрамин.

соотношения между HNO_3 и NH_4NO_3 до 1 : 1 увеличивает выход гексогена до 57%, а выход октогена соответственно уменьшается [64]. Образование этих веществ соответствует схеме:



В тех случаях, когда нитрат аммония в этих нитрующих смесях заменяют ангидридами [N_2O_5 или $(CH_3CO)_2O$], получаются соединения с открытой цепью — полиметиленнитрамины с этерифицированными концевыми группами, например 1,9-динитрокси-2,4,6,8-тетранитро-2,4,6,8-тетразанонан



который при действии раствора ацетата натрия в уксусной кислоте превращается в 1,9-диацетокси-2,4,6,8-тетранитро-2,4,6,8-тетразаноиан, полученный ранее в работе [104].

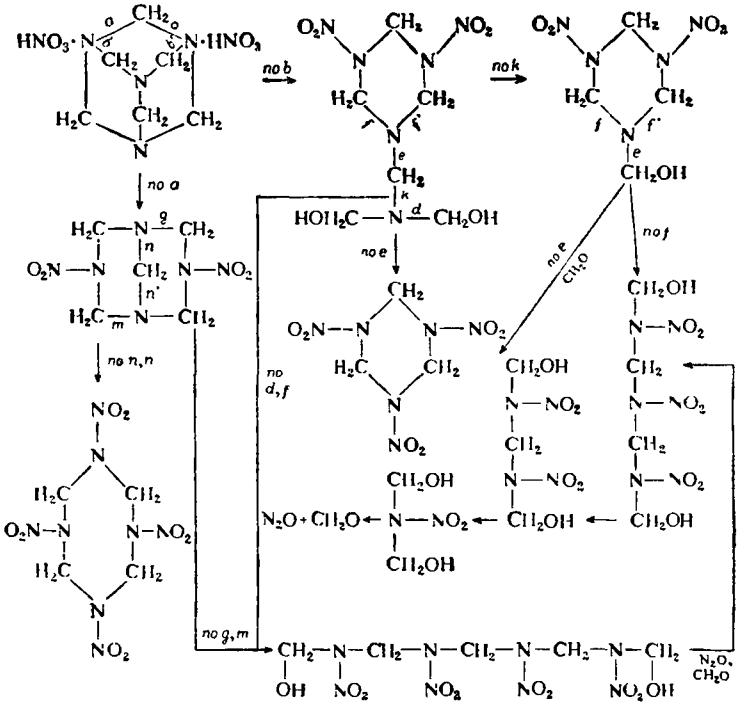
Образование октогена в присутствии нитрата аммония в растворе системы HNO_3—$(CH_3CO)_2O$ означает, что NH_4NO_3 либо облегчает удаление формальдегида, либо препятствует этерификации Эффекты, по-видимому, взаимно связаны. Так, известно, что когда нитрат аммония растворяется в этой смеси, то температура реакции должна быть повышена до 60—70 °С, чтобы азотная кислота смогла вступить в реакцию этерификации или нитролиза. Повышение температуры, по-видимому, необходимо для отщепления формальдегида

Схема Райта. Уксусноангидридный метод синтеза дает почти удвоенный выход гексогена и полуторный выход октогена по уротропину. Механизм образования второй молекулы гексогена или октогена еще недостаточно ясен, так как не поддается прямому исследованию вследствие сложности осуществления синтеза. Процесс проводят при одновременном смешении трех компонентов, два из которых представляют собой заранее приготовленные растворы. Основываясь на работе [105], где показана возможность образования уротропина из формальдегида и аммиака в кислой среде, Уинклер [106] провел синтез динитрата уротропина из параформальдегида и нитрата аммония в кислой среде, показав тем самым, что вторая молекула гексогена может образоваться в уксусной

кислоте из нитрата аммония и формальдегида, являющегося осколком молекулы уротропина.

На основании этих работ, а также своих многочисленных исследований Райт [107] предположил, что в указанных условиях может идти как нитролиз, так и ацетолиз уротропина, при этом только первый процесс приводит к образованию гексогена и октогена. Для получения нужных продуктов необходима точная регулировка пропорциональной подачи реагентов, чтобы свести к минимуму ацетолиз и ацетилирование и максимально повысить нитролиз. Это условие особенно важно при ресинтезе молекул гексогена или октогена. В присутствии избытка уксусного ангидрида получающийся при нитролизе формальдегид будет превращаться в метиленовый диацетат и не сможет участвовать в ресинтезе динитрата уротропина. Если метиленовые группы не закреплены этерификацией, они появляются в реакционной смеси в виде формальдегида; путем повторного образования моно- или динитрата уротропина они снова проходят через весь цикл превращений до октогена или гексогена.

Для исключения реакции ацетолиза большое значение имеет и температура. Низкая температура благоприятствует образованию побочных продуктов за счет выхода октогена или гексогена. Ниже приведена схема процесса нитролиза уротропина:



Согласно представленной схеме, реакция начинается с образования моно- или динитрата уротропина. Далее превращение его идет по двум основным путям. 1) нитролиз по связям a,a', приводящий к образованию ДПТ и затем октогена, этому пути благоприятствует исходное положение уротропина в виде мононитрата и 2) нитролиз по связям b,b', приводящий к гексогену, которому благоприятствует исходное положение уротропина в виде динитрата.

Первый путь (нитролиз по связям a,a') проходит в мягких условиях (в среде уксусной кислоты) и ведет к преимущественному образованию ДПТ, превращающегося в дальнейшем при разрыве связи h, h' в октоген и при разрыве связи g, m в диацетатный эфир 1,9-дигидрокси-2,4,6,8-тетранитро-2,4,6,8-тетразанонан. Если получается не эфир, а спирт, то он распадается, образуя формальдегид, который с нитратом аммония может дать исходный мононитрат уротропина, и круг замкнется.

Второй путь (нитролиз по связям b, b') проходит в более жестких условиях, он возможен и при нитролизе одной концентрированной азотной кислотой. Первый продукт нитролиза, который при дальнейшем распаде по связи e приводит к гексогену, а по связи f дает спирт, который может либо превратиться в эфир, либо деметилироваться с образованием гексогена или линейных продуктов. Последние в конечном итоге распадаются до формальдегида, и круг сможет замкнуться, как и в первом случае.

Опыты Касторина [67] с мечеными ^{14}C в уротропине и формальдегиде и ^{15}N в NH_4NO_3 [102], позволяющие предположить, что ДПТ подвергается неселективной деградации на фрагменты, которые затем превращаются в октоген и гексоген, не противоречат схеме нитролиза и ресинтеза, предложенной Райтом.

Технология производства

В литературе описана технология лишь одной производственной установки по получению октогена [108].

В 1961—1962 гг. в Венгрии началось производство октогена. Вначале нитролиз вели по Фишеру [4], как описано выше, полученный после водной промывки нитропродукт освобождали от нестабильных примесей кипячением с водой и последующей промывкой ацетоном. Высушенный октоген смешивали с метилсиликоновым лаком, растворенным в толуоле, и подвергали грануляции. Выход чистого октогена с температурой плавления выше 268 °С (потери в весе за 30 мин при 220 °С меньше 2%) составлял 25%.

Позже метод был усовершенствован с учетом работы Пикарда [66, 68, 92], предложившего изменить соотношения между исходными компонентами и добавлять в реакционную массу параформальдегид. Последний, согласно Эпштейну и Уинклеру [103], стабилизирует промежуточный продукт — ДПТ.

Технологический процесс получения октогена на заводе «Нитрокемия» [111] состоит из следующих этапов.

Нитролиз проводят в две стадии. На первой стадии к уксуснокислому раствору уротропина в присутствии уксусного ангидрида и параформальдегида прибавляют раствор нитрата аммония в азотной кислоте и уксусный ангидрид, но в таком количестве, чтобы обеспечить перевод уротропина в ДПТ. На второй стадии в нитратор добавляют остальное количество реагентов. Соотношение исходных материалов следующее (в моль на 1 моль уротропина):

Азотная кислота (98%-ная)	5—7
Нитрат аммония	3,5
Уксусный ангидрид	10—11
Формальдегид	0,27—0,54

Такой состав обеспечивает самый высокий выход октогена с одновременным уменьшением выхода гексогена. Реакцию ведут с постоянным перемешиванием при 44 °С.

После окончания нитролиза добавляют воду, острым паром доводят температуру массы до 98 °С и при этой температуре выдерживают. Далее смесь охлаждают льдом или холодной водой, фильтруют, промывают до нейтральной реакции и продукт высушивают.

Выделение октогена проводят растворением октогена-сырца в ацетоне и последующим кипячением раствора в течение 45 мин. Согласно Пикарду, за это время любая форма октогена в горячем ацетоне превращается в β-форму. Ацетон отгоняют с водяным паром.

Стабилизацию проводят длительным кипячением водной суспензии β-формы октогена, полученной после отгонки ацетона. Во время кипячения нестабильные соединения разлагаются. Затем продукт охлаждают, фильтруют и сушат. Сухой продукт содержит 30—40% гексогена и 60—70% октогена.

Разделение основано на значительно большей (в 4 раза) растворимости гексогена в ацетоне, чем октогена. Растворимость октогена в ацетоне составляет при 22 °С — 2,1%, при 50 °С — 4,1%. Разделение ведут путем обработки нитропродукта трехкратным количеством ацетона при 40—50 °С. При этом в ацетон переходит практически почти весь гексоген и лишь небольшое количество октогена. Из отфильтрованного октогена остаток гексогена извлекают повторным растворением в ацетоне. Обработанный таким образом и высушенный октоген имеет достаточную стабильность и температуру плавления выше 268 °С Ацетоновый маточный раствор разбавляют водой и отфильтровывают выпавший гексоген Выделение гексогена снижает себестоимость октогена. Выход чистого октогена по этому способу составляет 50—55% по уротропину.

Предложены различные варианты синтеза октогена и конструкции реакторов [109]. Так, применение в качестве катализатора фторида бора обеспечивает выход октогена 90—96% при чистоте 80—86% [110]. При добавлении в реакционную массу

параформальдегида как стабилизатора достигается выход октогена более 99% при чистоте более 90% [68].

Описана [109] схема установки для получения октогена, в которой за счет автоматического регулирования и специального оборудования создастся возможность получения октогена практически непрерывным способом.

При обычном непрерывном процессе октоген получают загрязненным примесями гексогена и промежуточного предшествующего соединения — динитропентаметилентетрамина. Предлагаемый способ заключается в последовательной непрерывной подаче реагентов определенными порциями, обеспечивающими наиболее благоприятные соотношения между средой и реагентами на различных стадиях процесса. Отмеривание необходимых количеств и включение их слива в реактор осуществляется автоматически с помощью специального устройства, связанного с мерниками и аппаратом прямой и обратной связью.

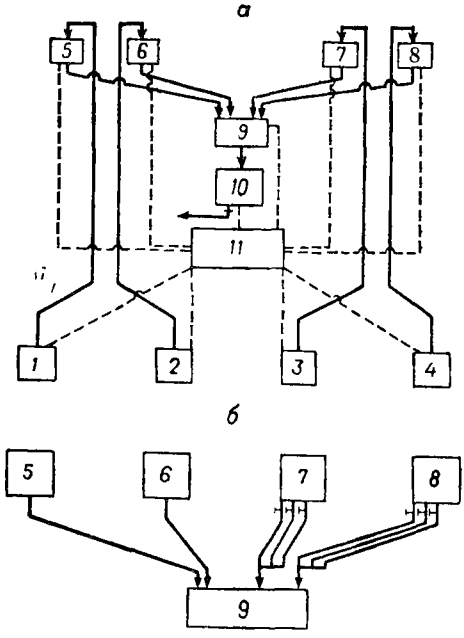


Рис. 118. Схема получения октогена (*а*) и дозирования компонентов в реактор (*б*).

1, 2, 3, 4 — хранилища ледяной уксусной кислоты, раствора гексамина в уксусной кислоте, раствора NH_4NO_3 и HNO_3 и уксусного ангидрида соответственно, *5, 6, 7, 8* — бак питания; *9* — реактор, *10* — аппарат для выдержки *11* — управляющее устройство

На рис 118 представлены схема получения октогена (*а*) и метод слива компонентов через ряд труб, снабженных кранами (*б*)

Хранилища (содержащие запас на 20 ч работы) содержат. *1* — ледяную уксусную кислоту, *2* — уксуснокислый раствор гексамина (38% гексамина и 62% ледяной уксусной кислоты), *3* — азотнокислый раствор нитрата в концентрированной азотной кислоте (43,6% NH_4NO_3 и 56,4% HNO_3) и *4* — уксусный ангидрид.

Хранилища соединены трубами (сплошные линии) с баками питания *5—8* для подачи в них соответствующих компонентов и электроприборами, соединенными электропроводкой (пунктирные линии) с управляющим устройством *11*. Электроприборы на основании сигналов, посылаемых из баков *5—8* по электропроводке в устройство *11*, подключают подачу компонентов в баки питания *5—8* Как только сигнал о заполнении баков *5—8* по электропроводам достигает управляющего устройства *11*, оттуда поступает команда по электропроводу к баку *5* для слива уксусной кислоты в реактор *9* Затем следует слив уксусного ангидрида из бака *8* в реактор *9* (количество уксусного ангидрида должно обеспечить содержание его в нитромассе 3—5%) Температуру в реакторе устанавливают равной 45±2 °С и из бака *6* в несколько приемов сливают раствор гексамина в уксусной кислоте Одновременно также в несколько при-

смов сливают 40% уксусного ангидрида и 10% раствора нитрата аммония в азотной кислоте Затем массу перемешивают 5—10 мин и приступают к второй завершающей стадии реакции

Во второй стадии процесса остаток содержимого баков *7* и *8* сливают в реактор порциями по разным трубам. Под действием сигналов, обменивающихся с управляющим устройством *11* Первые порции сливают медленно, чтобы избежать резкого повышения температуры, затем слив ускоряют Во время переключения сливных труб поднявшаяся выше нормы температура успевает выравняться за счет охлаждения Оба компонента сливают одновременно и порционально, и поэтому добавление заканчивается почти одновременно. Последовательность добавлении осуществляется автоматически по программе, передаваемой центральным устройством по электропроводам к бакам *7* и *8*

В момент окончания второго, завершающего нитрования сигнал переходит по электропроводу в управляющее устройство *11*, которое, передавая сигнал в реактор, регулирует слив содержимого реактора по трубе в аппарат *10* для выдерживания реакционной массы

После выдержки (45—60 мин) октоген из аппарата *10* по команде управляющего устройства *11* сливают по трубе для последующей обработки, например очистки или конверсии в β модификацию. Сигнал, управляющий затвором сливной трубы аппарата выдержки *10*, управляет также возобновлением цикла.

Требования к качеству октогена и его применение

Военные требования к октогену и методы его испытаний приведены в работе [91]. Октоген должен быть в виде β-модификации, что фиксируется спектрофотометром. Температура плавления 270 °С. Нерастворимый в ацетоне остаток не должен превышать 0,03%.

Октоген по величине кристаллов разделяют на 6 классов (от A до F). Самые крупные кристаллы остаются на сите № 12, самые мелкие проходят через сито № 325.

Кислотность октогена по уксусной кислоте не должна превышать 0,02%. Транспортируют октоген в водонепроницаемых мешках (резиновых, прорезиненных, пластиковых) в форме пастообразной смеси, содержащей не менее 10% раствора, который состоит из 40 вес.% изопропилового спирта и 60 вес.% воды.

Октоген в последние годы находит применение в первую очередь как мощное термостойкое взрывчатое вещество, которое не изменяет своих свойств при 210—220 °С. В США [1] его применяют при температуре до 210 °С, в Венгрии [111] — до 220 °С.

Октоген используют как термостойкое взрывчатое вещество при бурении глубинных скважин * и взрывных работах при разгрузке и ремонте доменных печей [108]. В США его применяют в военных объектах в виде самостоятельных зарядов и в смеси с тротилом (октолы); используют октоген также в качестве окислителя в твердых ракетных топливах и артиллерийских порохах [1, 112, 113].

---

* При перфорации глубинных нефтяных скважин используют увеличение чувствительности октогена за счет превращения его в δ-модификацию при высокой температуре В горячих скважинах октоген вследствие увеличения чувствительности легче инициируется, чем при обычной температуре, и цепь взрыва работает более надежно.

Однако стоимость его еще очень высока; так, в 1962 г. 1 т октогена стоила 10—12 тыс. долларов [108]. О большом интересе в Японии к октогену и широких перспективах его использования сообщается в работе [114].

Октоген используют как компонент высокоэнергетического пороха [115], взрывчатого состава для снаряжения противотанковых ракет [116], компонент высокобризантных взрывчатых смесей [131], состава с полимерным связующим [132—134], основу термостойкого взрывчатого состава [135], его применяют также для получения: клейких взрывчатых составов, предназначенных для взрывной обработки металлов [117—119], пластичных взрывчатых составов [120—124]; водонаполненных ВВ, желатинированных ВВ, работающих при температурах до —65 °С [125, 126], композиций с нитроцеллюлозой [127—130].

В качестве термостойкого флегматизатора октогена предложено использовать фторполимеры (сополимеры винилиденфторида и гексафторпропилена), снижающие его чувствительность к удару и допускающие применение при высоких температурах [136].

Предложено применение октогена в дымообразующих составах [137], для изготовления детонирующего шнура [138—140], для изготовления детонирующих зарядов [141—142], в том числе для снаряжения неметаллических капсюлей-детонаторов [143]. Пей [144] предлагает для инициирования ракет использовать вместо тэна октоген как вещество с лучшей вакуумной стойкостью.

Прейс [145] показывает преимущества октогена по сравнению с другими ВВ при его применении в качестве самостоятельного ВВ и в различных составах. Например, состав октоген-ТНГ 77/23, применяемый в американской армии для снаряжения противотанковых ракет ХМ-72, имеет пробивную силу на 21% больше, чем состав гексоген-ТНТ 60/40. Октоген входит в состав легкоплавкой (ниже 100 °С) мощностй взрывчатой смеси (50—80% октогена, 20—50% эвтектической смеси из тринитробензола и тетрила) [146].

Таблица 45

Характеристика взрывчатых составов на основе октогена и гексогена [139]

Взрывчатое вещество	Состав, %	Плотность, г/см³	Скорость детонации, м/сек	Теплота взрыва, ккал/кг	Давление детонации, кбар
Октол 77/23	Октоген : тротил = = 77 : 23	1,80	85,39	1167	336
Октоген-воск 91/9	Октоген = 91 : 9	1,71	8682	1080	318
Циклогол 75/25	Гексоген тротил = = 75 : 25	1,70	8134	1167	297
Состав А-3	Гексоген : = 91 : 9	1,60	8228	1078	277

В табл. 45 приведены некоторые характеристики применяемых в США составов на основе октогена по сравнению с аналогичными составами на основе гексогена [139].

Хоге [147] приводит ряд новых составов на основе октогена с содержанием его от 80 до 94%. Предложен способ нанесения на кристаллы октогена полимерных добавок [148].

В монографии [149] октоген рассматривается как мощное термостойкое ВВ, пригодное для проведения прострелочно-взрывных работ в глубинных скважинах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fedoroff B. T, Encyclopedia of Explosives and Related Items, Picatinny Arsenal, Dover, New Jersey USA, PATR 2700 v 3, 1966, p. 605, Орлова Е Ю и др, Октоген, Изд МХТИ им Менделеева, 1970
2. Wright G. F, Toronto Report, CE12, Sept. 1—15 (1941) (цит. по [1]).
3. Bachmann W E и др, J. Am Chem. Soc, **73**, 2769 (1951).
4. Fischer H, Chem. Ber., **82**, 192 (1949)
5. Brockman F. J, Downing D. C., Wright G. F., Canad. J Res, **27B**, 469 (1949).
6. Johnson J R, Cornell University, Report OSRD № 694, Ser. № 289, 1942 (цит по [1]).
7. Encyclopedia of Chemical Technology (ed. Kirk R. E., Othmer D. F), 1951, p 41
8. Aristoff E и др, Canad J. Res, **27B**, 520 (1949).
9. Rogers J T, Physical and Chemical Properties of RDX and HMX, Report 20-p 26Л, 1962 (цит по [1]).
10. Tomlinson Q R, Sheffield O E, Properties of Explosives of Military Interest, US AMCP 706-177, 1963 (цит по [1])
11. Sarner S, Propellant Chemistry, New York, 1966; Сарнер С, Химия ракетных топлив, Изд «Мир», 1969
12. McCrone W. C, Anal. Chem, **22**, 1225 (1950).
13. Urbański T, Chemistry and Technology of Explosives, v. 3, Warszawa, 1967, p 117
14. Rosen J, Diskinson Ch, J. Chem Eng. Data, **14**, № 1, 120 (1969).
15. Cady H H, Larson A C, Cromer D T, Acta Cryst, **16**, 617 (1963)
16. Erland P., Pepinsky R, Z Kristallogr, **106**, 273 (1955)
17. Bedard M, Huber H, Myers J, Wright G, Canad. J. Chem, **40**, 2278 (1962); Soldate A M, Noyes R M, Anal Chem, **19**, 442 (1947), Wright G. F., Tetrahedron, Suppl. 1, **20**, 159 (1964).
18. Cady H H, Smith L C., Studies on the Polimorphs of HMX Report N LAMS 2652, Los Alamos Scientific Laboratory, 1961 (цит по [1]).
19. Bloomquist A T, The Polimorphism of HMX, OSRD, Report № 1227 (цит по [1])
20. Livingston S, Characteristics of Explosives HMX and DPEHN, PATR, **1561** (1945) (цит по [1])
21. US Military Spec MIL 45444A (Ord) Amend 3, 1962 (цит. по [1]).
22. Suton D J, J. Am. Chem. Soc., **2**, 1105 (1963)
23. Castorina Th, Haberman J, US Gov. Res. and Develop. Repts, **67**, № 15, 132 (1967)
24. Haberman J, Castorina Th., NASA, Doc. № 63—23115 (1963); C A, **61**, 6849d (1964)
25. Castorina Th., Haberman J., Smetana A., US Gov. Res. a. Develop. Repts, **41**, № 6, 78 (1966).

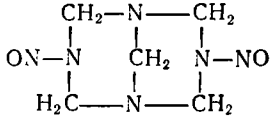
26 Epstein S., Winkler C, Canad J. Chem, **29**, 731 (1951).
27 Castelli A. H., Cragle D. J., Fredericks W. E, C A, **60**, 8659b (1964).
28 Scullion H, Corbett J., Lewis J, McCormack J, Chem a Ind, **35**, 1463 (1963).
29 Selig W, Explosivstoffe. **15**, 76 (1967); **17**, 73 (1969)
30 Gorge R S, Cady H H, Rogers R N, Rohwor R K, Ind. Eng Chem. Prod. Res a Developm, **4**, № 3, 209 (1965)
31 Robertson A J B, Trans Faraday Soc, **45**, 85 (1949).
32 Rideal K K., Robertson A J B, Proc Roy Soc. (London), **A195**, 135 (1948)
33 Robertson A J B, Trans Faraday Soc, **44**, 977 (1948).
34 Баум Ф А, Шипицин Л А., Физика горения и взрыва, **1**, 105 (1966)
35 Graybuch R J, Ind chim belge, **32**, 647 (1967)
36 Максимов Ю Я, Труды МХТИ им Д И Менделеева, **53**, 73 (1967)
37 Suryanarayana B, Graybuch R, XXXVI Congres International de chimie industrielle, Bruxelles, Sept 1966. Gr X-S24.
38 Збарский В Л, Максимов Ю Я, Орлова Е Ю, Труды МХТИ им Д И Менделеева **53**. 84 (1967)
39 Scullion H, Lewis J, Talanta, **13**, 1201 (1966).
40 Urizar M S, Loughran E. D, Smith L C, Explosivstoffe, **10**, 55 (1962).
41 Mallay J, Prask H, Cerny J, Nature, **203**, № 4944, 473 (1964)
42 Wilby J, Symposium on Chemical Problems Connected with the Stability of Explosives, Stockholm, May 22—23, 1967, p 51.
43 Krien G, Explosivstoffe, 8, 205 (1965)
44 Rogers R N, Microchem J, **5**, № 1, 91 (1961); Ind. Eng Chem. Prod. Res. a Developm, **1**, № 3, 169 (1962)
45 Frazer J W, Ernst K, Explosivstoffe, **12**, 4 (1964)
46 Jones M M, Jackson H I, Explosivstoffe, **9**, 177 (1959).
47 Sinclair J E, Explosivstoffe, **18**, 259 (1969)
48 Henkin H, McGill R, Ind Eng Chem, **44**, 1391 (1952)
49 Taylor J W. Combustion a Flame, **6**, № 2, 103 (1962).
50 Андреев К К, Горбунов В В, Труды МХТИ им Д И Менделеева, **53**, 135 (1967)
51 Карпухин И А, Боболев В К, Физика горения и взрыва, **3**, 485 (1967)
52 Linder P W, Trans Faraday Soc, **57**, 1024 (1961).
53 McKnight C Boer M, C A, **63**, 11235f (1965).
54 Wilkins M. Squier B, Halperin B, C A, **64**, 1891g (1966).
55 Ramsay J, Pololato A, C A, **64**, 17346f (1966).
56 Smith L C., Explosivstoffe, **15**, 106 (1967)
57 Chemistry Science in II World War, ed W. A Hayes, v. IV, Boston, 1948, p 35
58 Bachmann W E, OSRD, Report 1981 Nov. 1943 (цит по [1]).
59 Robbins R, Rept RR G-C-149, 1958 (цит по [1])
60 Whitmore F C OSRD, Rept 652, June 1942 (цит по [1]).
61 Connor R, OSRD, Rept 1711, Aug 1943 (цит по [1])
62 Bachmann W E, Sheehan J C, J. Am Chem Soc, **71**, 1842 (1949)
63 Chute W J и др Canad J Res, **27B**, 218 (1949).
64 McKay A F, Richmond H H, Wright G. F., Canad. J. Res, **27B**, 462 (1949)
65 Англ пат 615419, 1945; 615793, 1949
66 Picard J P, XXXVI Congress International de chimie industrielle, Bruxelles. Sept 1966, Gr X—S 24, p 170
67 Castorina T C и др, J Am Chem Soc **82**, 1617 (1960)
68 Пат США 3083725 1961; Picard J P, Chem. Zbl, **135**, № 11, 2859, 278 (1964)
69. Schwartz M, Mark L, Anal Chem, **38**, 610 (1966); Volk F., Schubert H., Explosivstoffe, **16**, № 1, 2 (1968).

70 Пат. США 2678927, 1954, C. A., **49**, 7606h (1955).
71 Bachmann W. E., Jenner E. L., J Am Chem Soc, **73**, 2773 (1951).
72 Пат. США 3133054, 1964, Off. Gaz., **802**, № 2, 530 (1964)
73 Франц пат 1463470, 1966.
74. Пат. США 3239502, 1966.
75. Англ пат 1088043, 1967.
76 Пат. США 3351585, 1967.
77. Англ пат 1088042, 1967
78 Франц. пат 1346889, 1963.
79 Пат США 3239502, 1966
80 Бельг пат 628140, 1963
81 Пат США 3304300, 1967
82 Schubert H, Voik F, Roszinski H, Explosivstoffe, **14**, 265 (1966).
83. Finne T. M, Yallop H. J, Analyst, **82**, 653 (1957).
84 Hansson I., Explosivstoffe, **11**, 73, 76 (1963).
85 Semel S, Lacetti M, Roth M, Anal. Chem., **31**, 1050 (1959).
86 Šimiček J, Anal Chem, **83**, 260 (1961).
87. Werbin A, C. A, **53**, 1920f (1959).
88. Pristera F., Fridericks W, Halik N, C. A., 58, 12362g (1963).
89. Gutmacher H G, UCRL 6639, 1961 (цит по [1]).
90 Jamison C. C, PATM ACS-3-60, 1960 (цит по [1]).
91. US Military Spec. MIL-H-45144A (Ord) amend **3**, 1962 (цит. по [1]).
92 Picard J F., PATR 2059, 1959 (цит по [1]).
93. Fauth M I, Roecher G W., US Naval Propint Plant Nav. Weps Rept. 8575, 1964 (цит по [1]).
94. Hansson J, Explosivstoffe, **11**, 73 (1963).
95. Jasuda S K, J. Chromatogr, **37** (3—4), 393 (1968).
96. Sinha S K, Kulkarni R M., Rao K. R. K., Anal. Chem., **36**, № **4**, 894 (1964); C A, **60**, 1550g (1964).
97. Selig W C A, **64**, 9497f (1966).
98. Norwitz G, Galan M, US Govt. Res. Developm. Repts, 68 (20), 64 (1968).
99 Selig W, US At Energy Com. UCRL-7873, 10—19 (1964); C A, **64**, 9497g (1966)
100. Selig W, US At. Energy Com, UCRL—7873, 31—36 (1964); C. A, **64**, 9498c (1966)
101. Selig W, US At Energy Com., UCRL-7873, 37—40 (1964); C. A, **64**, 9498g (1966).
102. Castorina T C., Autera J. R, Ind Eng. Chem. Res a Developm., **4**, 170 (1965)
103 Epstein S, Winkler C, Canad. J. Chem., **30**, 734 (1952).
104. Bennet G, Brand J, Williams G, J. Chem. Soc., № 10, 869 (1946).
105. Baur E, Ruetschi W, Helv Chim. Acta, **24**, 754 (1941).
106 Gillies A., Williams A, Winkler C, Canad. J. Chem, **29**, 371 (1951).
107. Wright G. F, The Chemistry of the Nitro and Nitroso Groups, Ed. H. Feuer, v. I, New York — London — Toronto, 1969, p 660
108. Bassa R., Kompolthy T, Magyar Kem Lapja, **21**, № 10, 512 (1966).
109. Франц пат 1476116, 1967; бельг. пат 679622, 1969.
110 Пат США 2941944 1960
111 Robbanozsinorok, Nitrokemia, Ipartelepek, Füzfögyartelep, Nitrokemia, 67—1878, Фирменный проспект Венгерской Народной Республики.
112. Simmons R. L, NASA, Doc. № 64 16080, 36 pp (1964); Sci Tech Aerospace Rept, **2** (7), 921 (1964); C. A, 60, 1567g (1964); Jude J. F., Missiles a. Rockets, **16**, № 26, 29 (1965).
113 Finger M, C A, **72**, 33910m (1970).
114. Kimura K, J Ind Explos. Soc. Japan, **29**, № 5, 382 (1968).
115 Пат США 3117044, 1964.
116 Intervia Air Letter, 4671, 5 (1961).
117 Пат США 3102833, 1961
118 Бельг пат 654268, 1965
119 Пат. США 3400025, 1968

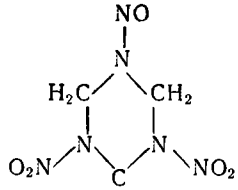
120 Пат. США 3116189, 1963.
121 Пат. США 3138501, 1964.
122 Пат ФРГ 1172589, 1966.
123 Швейц пат 428531, 1967.
124 Пат США 3321341, 1967.
125 Пат США 3235423, 1966.
126 Пат. США 3318704, 1967.
127 Пат США 3235420.
128 Англ пат 1093544, 1965.
129 Пат США 3317361, 1967.
130 Пат США 3301722, 1967.
131 Англ пат 1079583, 1964.
132. Англ. пат. 1082641, 1964.
133 Пат. США 3296041, 1967.
134. Франц пат 1467939, 1966.
135 Англ пат 1134564, 1968.
136 Пат. США 3219666, 1966.
137 Пат. США 3314835, 1967.
138 Пат. США 3311056, 1967.
139 Пат США 3338764, 1967.
140 Пат США 3311513, 1967.
141 Пат. США 3326731, 1967.
142 Франц пат. 1491357, 1967.
143 Пат США 3121394, 1964.
144 Pay R, Missili Sand Rockets, **14**, № 12, 32 (1964).
145 PriseD, Chem Revs, **59**, 801 (1959).
146 Пат. ФРГ 1221945, 1967.
147 Hoge K. G, Explosivstoffe, **18**, 39 (1970).
148 Пат США 3440115, 1969.
149. Баум Ф А и др, Термостойкие взрывчатые вещества и их действие в глубинных скважинах, Изд. «Недра», 1969

ЦИКЛИЧЕСКИЕ НИТРОЗАМИНЫ И ДРУГИЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ НИТРАМИНЫ

Продукты нитрозирования уротропина



I (т. пл 206—207 °C)



II (т. пл. 105—107 °C)

используются промышленностью пластических масс как порообразователи при приготовлении пенопластов и пеноэластов. Однако продукт (II) может представлять интерес и как взрывчатое вещество [1]

Динитрозопентаметилентетрамин

Динитрозопентаметилентетрамин был впервые получен в 1888 г. Гриссом и Харроу [2]. Формула его была расшифрована Камбирем и Брохтом [3], а также Дуденом и Шарфом [4].

Образуется динитрозопентаметилентетрамин при действии нитрита натрия на уротропин в присутствии небольшого количества азотной кислоты при низкой температуре (~8 °С). При этом раствор должен иметь pH в пределах 3—6. Выход продукта составляет 65—70% от теоретического [5]:

$$C_6H_{12}N_4 + 2N_2O_3 \longrightarrow C_5H_{10}(NO_2)_2N_4 + CO_2 + N_2O + H_2O$$

При снижении pH раствора до 2 наряду с динитрозопентаметилентетрамином образуется триметилентринитрозамин. Дальнейшее повышение кислотности среды приводит к преимущественному получению последнего.

Влияние pH раствора на выход нитрозосоединений при добавлении соляной кислоты и раствора $NaNO_2$ в раствор уротропина при 2—5 °С показано в табл. 46 [6].

Таблица 46

Влияние pH среды на образование нитрозосоединений из уротропина (в соляной кислоте)

pH	Выход, %	Температура плавления, °С	Нитрозосоединение
4	72	207	Динитрозо-
3	76	203,5	Динитрозо-
2	—	96—200	Ди- и тринитрозо-
1	50	104,5—106	Тринитрозо-

Нитрозирование уротропина нитритом натрия в среде уксусной кислоты неизменно приводит к образованию только динитрозосоединений [6]. Это обусловлено тем, что pH раствора зависит от количества взятой уксусной кислоты и колеблется лишь в пределах 3—6. Максимальный выход (76%) динитрозосоединения достигается при pH = 3÷4. Порядок смешения компонентов для уксуснокислой среды не имеет значения.

При получении нитрозосоединения с использованием соляной кислоты Бахман [6], в целях поддержания величины pH среды в пределах 3—4, в качестве буфера добавлял фталат калия, так как поддерживать величину pH в нужных пределах при использовании минеральной кислоты очень трудно.

Обертайн [7], а также Буржоль [8] при получении динитрозосоединения использовали серную кислоту оптимальной концентрации 1,6%. В более кислой среде образуется смесь ди- и тринитрозосоединений (Буржоль добавлял серную кислоту через трубку в нижнюю часть реакционной массы).

Для получения динитрозосоединения Обертайн все же рекомендует использовать уксусную кислоту и отмечает, что для нитрозирования уротропина необходимо брать большой избыток $NaNO_2$ (~17% от теоретического) вследствие плохого контакта жидкости

и газа. Температура нитрозирования не должна превышать 0 °С, оптимальная концентрация уксусной кислоты, обеспечивающая максимальный выход динитрозосоединения (57%), соответствует 17,5%. Проведение нитрозирования в присутствии азотной кислоты оптимальной концентрации (12,5%) позволяет получить выход динитрозосоединения 73% [9, 10] Выделение динитрозосоединения происходит при pH = 4,5÷4,6, продукт отфильтровывают и промывают вначале водой, а затем ацетоном.

Динитрозопентаметилентетрамин легко растворим в кипящем спирте и кристаллизуется из него в виде иглообразных кристаллов желтоватого оттенка. Кипящая вода разлагает его по уравнению:

$$C_5H_{10}(NO)_2N_4 + 3H_2O \longrightarrow 5CH_2O + 2N_2 + 2NH_3$$

Характерна устойчивость динитрозопентаметилентетрамина к восстановителям. Так, в спирто-щелочном растворе его можно кипятить с цинковой пылью длительное время без разложения. К действию минеральных кислот он, напротив, очень чувствителен и при определенной концентрации может разлагаться со вспышкой.

Циклотриметилентринитрозамин

Циклотриметилентринитрозамин [4, 6, 7, 11, 12] впервые был получен в 1881 г. Маером [5] быстрым смешением при низкой температуре концентрированного раствора нитрита натрия с водным раствором уротропина, содержащего избыток (из расчета на нитрит) соляной кислоты. Циклотриметилентринитрозамин — желтое кристаллическое вещество с плотностью 1,586 [13], температура плавления 107—107,5 °С [13]. Существует в двух полиморфных модификациях. Выше или ниже температуры превращения (97 °С) они быстро переходят друг в друга [13].

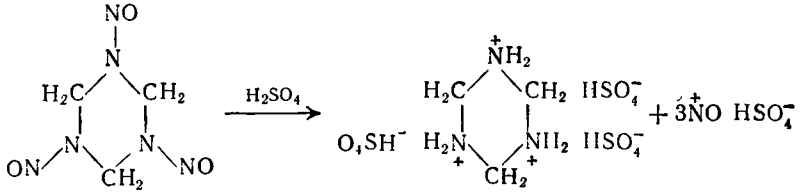
Растворимость триметилентринитрозамина (г/100 г растворителя) показана ниже [14]:

	15 °С	20 °С	40 °С	60 °С
Вода	—	0,2	0,3	0,6
Этиловый эфир	—	0,8	1,2 (при 34 °С)	—
Толуол	—	1,4	2,3	4,4
Метиловый спирт	2,35	4,3	7,7	18,1
Ацетон	34,4	68,5	139,7	254,5
Уксусная кислота (100%-ная)	5,3	—	—	—

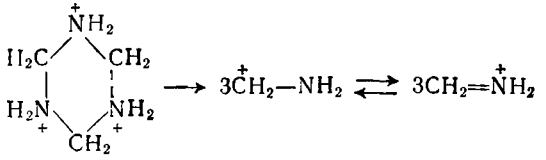
При сплавлении с тротилом триметилентринитрозамин дает эвтектическую смесь состава 42 и 58% соответственно, которая плавится при 55 °С. Теплота сгорания триметилентринитрозамина — $Q_V = 557{,}17$ ккал/моль, откуда теплота образования $Q_V = -71{,}1$ ккал/моль или —408 ккал/кг [15, 16].

Минеральные кислоты разлагают циклотриметилентринитрозамин уже на холоду на CH_2O и N_2; уксусная же кислота не вызывает его разложения даже при 100 °С [5].

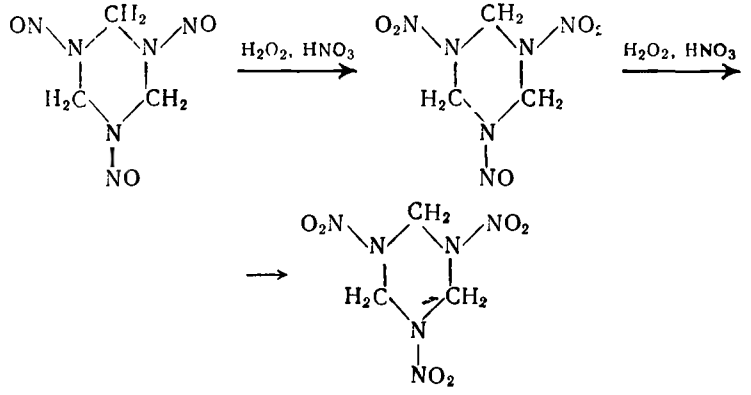
Исследована кинетика разложения циклотриметилентринитрозамина в кислой среде и влияние добавок различных солей на скорость разложения [10, 17], а также кинетика разложения при различных температурах [18]. При низкой температуре с разбавленной серной кислотой продукт образует триметилентриаминосульфат



который в дальнейшем разлагается с образованием основания Шиффа [13]:



В водном растворе циклотриметилентринитрозамин разлагается при кипячении до формальдегида и азота, едкий натр разлагает его уже на холоду. При окислении циклотриметилентринитрозамин превращается в гексоген [19]:



Окисление может быть проведено либо азотной кислотой в присутствии перекиси водорода (см. стр. 520), либо концентрированной серно-азотной кислотной смесью в присутствии нитрата аммония. При этом, согласно Шимечеку [14], превращение триметилентринитрозамина в гексоген происходит не путем окисления ковалентно связанных нитрозогрупп [19], а путем его полной ионизации до циклотриметилентриамина и последующего нитрования или же

замещением его нитрозогрупп на нитрогруппы. По взрывчатым свойствам циклотриметилентринитрозамин близок к тротилу [12, 13].

	Циклотриметилентринитрозамин	Гексоген	Тротил
Температура плавления, °С	105	203	81
Плотность, г/см³	1,53	1,816	1,663
Скорость детонации (при ρ = 1,57), м/сек	7500—7800	8300	6850
Бризантность по Касту, мм	4,7	5,9	4,2
Фугасность, мл	386	489	309
Объем газообразных продуктов, л/кг	853	853	685
Теплота взрыва, ккал/кг	900	1326	1085
Чувствительность к удару (высота падения груза 10 кгс, при которой не происходит взрыва), см	24	16	24

Продукт очень чувствителен к действию света (особенно ультрафиолетовой части), резко снижающего его стойкость. Пониженная стойкость обусловлена также присутствием примесей азотистой кислоты и динитрозопентаметилентетрамина. Однако, по данным [7], образец триметилентринитрозамина после трехлетнего хранения практически не изменил своих свойств. Приводят данные [12] о неизменности свойств образца триметилентринитрозамина при хранении его при комнатной температуре в течение шести лет. Он начинает разлагаться при 150 °С.

Триметилентринитрозамин исключительно восприимчив к действию кислот. Например, в смеси с пикриновой кислотой он начинает бурно разлагаться после двухчасового нагревания при 60 °С. При 100 °С разложение наступает через 10—15 мин. В смеси с тротилом разложение начинается при 85 °С. Расплавленный продукт реагирует со многими металлами: железом, медью, алюминием.

Таким образом, триметилентринитрозамин является недорогим, достаточно мощным взрывчатым веществом с малой чувствительностью к удару. Недостаток его — низкая стойкость в присутствии даже небольших примесей веществ с кислыми свойствами. Стойкость может быть повышена перекристаллизацией продукта из метилового спирта или ацетона [7].

Циклотриметилентринитрозамин предложен немецкой фирмой «Вазаг» в качестве взрывчатого вещества, для получения которого не требуется концентрированной азотной кислоты, а Брокман и Даунинг разработали способ получения из него химически чистого гексогена [19].

Циклотриметилентринитрозамин может быть легко получен при быстром сливе водного раствора уротропина к водному раствору нитрита натрия (5 моль $NaNO_2$ на 1 моль $C_6H_{12}N_4$) и слабой азотной кислоты, при этом температура должна быть низкой (0—5 °С), а pH среды равно 1. Снижение кислотности среды направляет реакцию в сторону образования динитрозопентаметилентетрамина. Ис-

ходными продуктами могут быть также формальдегид и аммиак. При добавлении нитрита натрия к водному раствору формальдегида и аммиака происходит почти количественное выпадение циклотриметилентринитрозамина.

Проведение реакции нитрозирования уротропина сопряжено с рядом трудностей. Реакция сопровождается бурным газовыделением, вследствие чего продукт флотируется на поверхности реакционной массы с образованием устойчивой, трудно перемешиваемой пены. Повышение температуры способствует разложению образующегося нитрозосоединения и может сопровождаться выбросом реакционной массы из аппарата. Исследования показали, что в случае нитрозирования при 0 °С основное количество циклотриметилентринитрозамина образуется в течение первых минут (за 10 мин 95%) и в течение последующих 20 мин реакция полностью заканчивается.

Обертейн [7] разработал периодический и непрерывный способы получения циклотриметилентринитрозамина, которые состоят в следующем. Раздельно приготовляют и охлаждают сильноразбавленные водные растворы уротропина, нитрита натрия и серной кислоты. В реакторе смешивают растворы уротропина (0,2 моль) и серной кислоты (0,55 моль), затем приливают раствор нитрита натрия (1 моль). После 20-минутной выдержки продукт отфильтровывают и промывают водой. Растворы уротропина и серной кислоты необходимо смешивать непосредственно перед сливом раствора нитрита натрия, во избежание потери уротропина вследствие разложения его серной кислотой.

При непрерывном способе охлажденные растворы уротропина, нитрита натрия и серной кислоты вводятся одновременно в нижнюю часть цилиндрического сосуда, который имеет мешалку, змеевик и в верхней части снабжен патрубком для отвода реакционной массы. Взаимодействие протекает быстро, но образующийся продукт удаляется через патрубок с трудом, так как собирается на поверхности в виде пены.

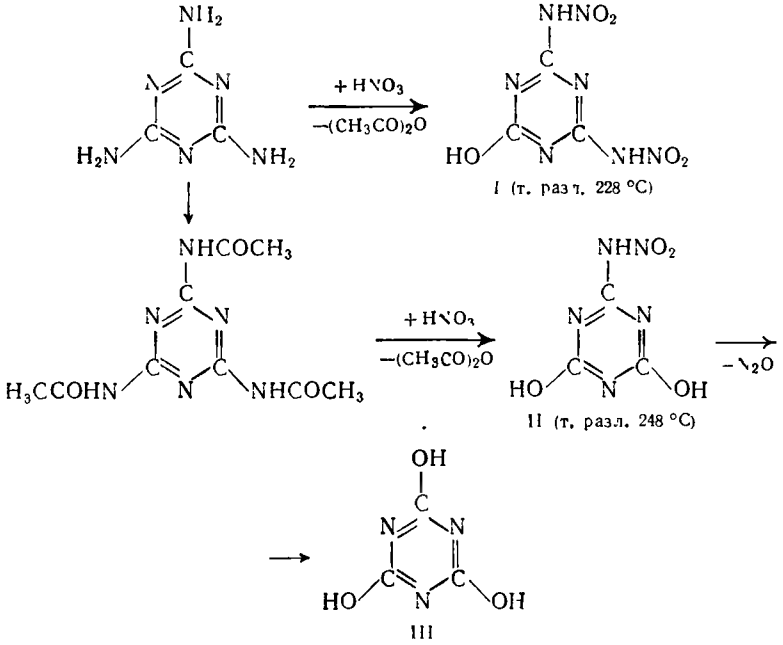
Фишероль и Ковач [11] получили циклотриметилентринитрозамин на полупромышленной установке периодического и непрерывного действия Так как нитрозирование шло в сернокислой среде, то аппаратура была освинцована. Опыты проводились при оптимальном отношении компонентов: 1 моль уротропина, 5 моль нитрита натрия, 2,5—3 моль серной кислоты.

Нитропроизводные меламина

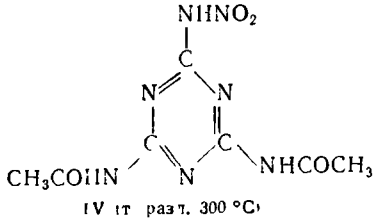
Меламин в настоящее время производится промышленностью и применяется для производства пластических масс. Присутствие в меламине триазинового кольца, как в гексогене, и трех аминогрупп позволяет получать нитраты этого вещества, что ставит его в ряд взрывчатых нитраминов

Витмор и Касон [20] исследовали механизм прямого нитрования меламина азотной кислотой в присутствии уксусного ангидрида

при 5 °С и получили взрывчатое вещество (I) При нитровании триацетилпроизводного меламина азотной кислотой в присутствии уксусного ангидрида при 20—25 °С Касон приготовил продукт (II). Это вещество гидролизуется, отщепляя N_2O, в результате получается стабильное соединение (III):



Аткинский и Витмор раскрыли структуру этих соединений, они показали, что соединение (I) есть *N,N*-динитроаммелин, соединение (II) — нитроаммилид и соединение (III) — циануровая кислота Эти авторы также показали, что дымящая азотная кислота при 20—25 °С превращает триацетилмеламин в *N*-нитро-*N,N'*-диацетил меламин (IV):



IV (т. разл. 300 °С)

Все эти вещества разлагаются, не плавясь Только динитроаммелин (I) имеет определенные взрывчатые свойства [20].

ЛИТЕРАТУРА

1. Urbański T, Chemistry and Technology of Explosives, v III Oxford, 1967
2. Griess P., Harrow G., Ber., **21**, 2737 (1888)
3. Cambier R, Brochet A, C. r, **120**, 105 (1895)
4. Duden P., Scharff M, Ann der Chem, **288**, 218 (1895).
5. Mayer F, Ber, **21**, 2883 (1888)
6. Bchman W E., Deno N. C., J. Am Chem Soc., **73**, 2777 (1951)
7. Aubertein P, Mém poudres, **33**, 227 (1951)
8. Bourjol G, Mem poudres, **34**, 712 (1952)
9. Antos K, Forman Z, Kristian P, Chem Zvesti, **10**, № 3, 162 (1956)
10. Toda H, J. Am Chem Soc., **82**, № 2, 263 (1960).
11. Ficherovlle H, Kovach A, Mém. poudres, **33**, 241 (1951).
12. Médard L., Dutour M, Mém. poudres, **37**, 19 (1955)
13. Hinck R, Analyt Chem, **27**, 569 (1955)
14. Simaček J, Dolezel Z, Chem Listy, **51**, № 7, 1323 (1957); Coll. Czech. Chem Comm, **23**, № 4, 485 (1958); **24**, № 1, 312 (1959).
15. Delépine M, Badoche M., C. r., **214**, 777 (1942)
16. Médard L., Thomas M, Mém poudres, **31**, 173 (1949)
17. Toda H, J Am. Chem Soc, **82**, № 2, 266 (1960).
18. Fowler J, Tobin M, J Phys. Chem, **58**, 382 (1954)
19. Brockmanns F, Downing D, Wright G., Canad. J. Res., **27B**, 462 (1949).
20. Cason J., J. Am. Chem. Soc, **69**, 495 (1947).

ЧАСТЬ III НИТРАТЫ СПИРТОВ ($O-NO_2$)

ГЛАВА 14

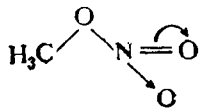
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НИТРАТОВ СПИРТОВ

Нитраты спиртов, или нитроэфиры, составляют основу бездымных порохов и твердых ракетных топлив, а также входят в состав многих промышленных взрывчатых веществ (динамитов, победитов, некоторых аммонитов и др) [1]. Ассортимент используемых для вооружения и промышленных целей нитроэфиров, который долгое время ограничивался нитроглицерином и пироксилином, все время расширяется. Широкому применению нитроэфиров в технике, несмотря на их высокую чувствительность к механическим воздействиям и относительно низкую стойкость, способствует легкость получения, доступность исходных материалов и высокие взрывчатые свойства. Многие нитроэфиры способны пластифицировать высокомолекулярный нитроэфир — нитроцеллюлозу. Такая пластификация, приводящая к образованию эластичных масс с хорошими физико-механическими показателями, используется при производстве высокоэнергетического баллиститного пороха

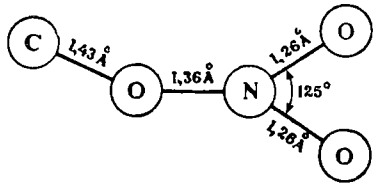
Некоторые нитроэфиры, например тетранитрат пентаэритрита (тэн), благодаря высокой чувствительности к детонационному импульсу и малому критическому диаметру детонации, используют для снаряжения капсюлей-детонаторов, детонирующих шнуров и детонаторов.

По свойствам нитроэфиры резко отличаются от нитросоединений и нитраминов, вследствие того, что нитрогруппа связана с углеродом через кислород —C—O—NO_2. Эту группировку атомов называют нитратной, а нитроэфиры рассматривают как *О*-нитрозоединения [2, 3].

Атомы C, O и N нитратной группировки лежат в одной плоскости, и кратность связи нитрогруппы с кислородом несколько больше единицы, о чем говорит высокий барьер вращения (~ 10 ккал/моль) вокруг этой связи:



Спектроскопические исследования различных нитроэфиров подтверждают симметричность структуры нитратной группировки. Длины связей и углы между ними следующие [4].



Доказательством связи нитрогруппы с кислородом является реакция восстановления нитроэфиров, приводящая к образованию исходного спирта и аммиака:

$$RONO_2 \xrightarrow{[H]} ROH + NH_3$$

При восстановлении же нитросоединений образуется амин. Структура группы NO_2 в нитроэфирах та же, что и в нитросоединениях.

Нитроэфиры низших спиртов — жидкости, и температура кипения их значительно ниже температуры кипения соответствующих нитросоединений (табл. 47).

Таблица 47

Температура кипения спиртов, нитро- и нитрозоэфиров, нитросоединений (°С)

Алкил	Спирт	Нитроэфир	Нитрозоэфир	Нитросоединение
Метил	65	65	—12	101
Этил	78	88	17	114
Пропил	96	111	47	131
Изопропил	82	102	45	120
Бутил	117	136	75	151

Небольшое различие в температурах кипения спиртов и их нитратов Урбанский [5] объясняет тем, что молекулы спиртов ассоциированы за счет водородных связей, нитратная же группа не образует внутримолекулярной водородной связи [6]. Благодаря этому спирты имеют также более высокую вязкость, чем их нитроэфиры, однако давление паров их значительно выше. Последнее объясняется наличием в нитрогруппе семиполярной связи. Чистые нитроэфиры и их растворы в бензоле (табл. 48, 49) имеют различные величины дипольных моментов, что обусловлено образованием в бензоле изомеров вращения [10, 11].

Полоса спектра поглощения в ультрафиолетовой области *О* нитрогруппы подобна полосе *С* нитрогруппы и находится в области около 270 нм [12—14]. Инфракрасные спектры различных нитроэфиров исследованы значительно бо́льшим числом авторов [15—36]. Характеристические частоты ИК-спектра *О*-нитрогруппы: асимметричное колебание 1639±13 $см^{-1}$, симметричное колебание 1279±7 $см^{-1}$.

Таблица 48

Физические константы некоторых азотнокислых эфиров [7—9]

Эфир	Диэлектрическая постоянная ε_{20}	Показатель преломления n_D^{20}	Плотность ρ_4^{20}	Вязкость η_{20}, П	Дипольный момент μ, D	
					чистое вещество	в растворе бензола
Бутилнитрат	13.10	1,39526	1,0156	0,87	2,90	2,98
Этиленгликольдинитрат	28,26	1,43235	1,4918	4,61	4,00	3,28
1,3-Пропандиолдинитрат	18,97	1,43476	1,3952	5,8	3,50	3,14
1,2-Пропандиолдинитрат	26,80	1,42720	1,3774	4,65	4,24	3,72
1,3-Бутандиолдинитрат	18,85	1,43259	1,3167	6,00	3,74	3,45
2,3-Бутандиодинитрат	28,84	1.42754	1,3061	4,7	4,72	4,12
Нитроглицерин . . .	19,25	1.45731	1,5931	37,8	3,82	3,16
3-Хлор-1,2-пропандиодинитрат	17,50	1,45850	1,5323	12,4	3,46	3,05
1,3-Дихлор-2-пропандиолнитрат . .	13,28	1,46032	1,4630	4,8	2,86	2,59

Таблица 49

Физические константы нитроглицерина и некоторых динитратов гликолей, имеющих практическое значение [8]

Эфир	Температура, °С	Вязкость η, П	Плотность ρ_{16}^{16}	Показатель преломления $n_D^{21,2}$
Нитроглицерин	5,1	1,033	1,5985	1,4725
	20,0	0,352		
	55,0	0,0875		
Диинитрогликоль	7 1	0,0633	1,4918	1,4463
	20,0	0,0423		
	54,4	0,0198		
1,3-Пропандиолдинитрат	6,3	0,0940	1,4053	1,4483
	20,2	0,0550		
	54,2	0,0275		
Диэтиленгликольдиинитрат	5,3	0,133	1,3890	1,4505
	20,4	0,0727		
	54,4	0,0337		
Триэтиленгликольдинитрат	6,0	0,257	1,3291	1,4542
	20,3	0,119		
	54,2	0,015		

Характерным свойством нитроэфиров является их способность к гидролизу как в щелочной, так и в кислой среде

$$RONO_2 + H_2O \rightleftarrows ROH + HNO_3$$

Фармер полагает [44], что это уравнение отвечает только начальной стадии гидролиза.

Гидролиз сопровождается образованием, наряду с основными продуктами (спирт и кислота), ряда побочных продуктов. альдегидов, кетонов карбоновых кислот, ненасыщенных соединений, азотной кислоты и т. п. [37]. Например, для нитроглицерина щелочной гидролиз может быть выражен следующим уравнением [38]:

$$C_3H_5(ONO_2)_3 + 5KOH \longrightarrow KNO_3 + 2KNO_2 + CH_3COOK + HCOOK + 3H_2O$$

Однако и это уравнение не описывает всех продуктов гидролиза нитроглицерина [39—43].

По мнению Бакера и Эшти [45], гидролиз может идти по трем направлениям:

$$RCH_2CH_2ONO_2 + Y^- \begin{cases} \longrightarrow RCH_2CH_2Y + NO_3^- \\ \longrightarrow RCH{=}CH_2 + NO_3^- + HY \\ \longrightarrow RCH_2CHO + NO_2^- + HY \end{cases}$$

В первом случае происходит обычное нуклеофильное замещение, во втором — отщепление атома водорода из β положения, в третьем — отщепление атома водорода из α-положения Протекание гидролиза по тому или иному направлению зависит от природы нитроэфира и нуклеофильного агента Так, гидролиз метилнитрата может протекать по первому, второму и третьему направлениям в соотношении 70 7 1

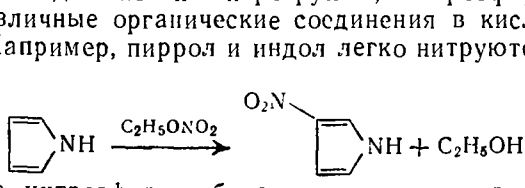
Восстановление нитроэфиров приводит, как правило, к образованию исходного спирта и аммиака. В некоторых случаях, в зависимости от природы восстанавливающего агента, продуктами реакции могут быть N_2, NO, а также вместо спирта эфир той кислоты, в которой проводили восстановление [46—50 и др.].

Специфичной для нитроэфиров является реакция переэтерификации. В частности, взаимодействие их с серной кислотой приводит к замене нитрогруппы сульфогруппой:

$$RONO_2 + H_2SO_4 \rightleftarrows ROSO_3H + HNO_3$$

При нагревании нитроэфиров в уксусной кислоте, содержащей серную кислоту, кроме переэтерификации может протекать реакция, приводящая к образованию альдегидов [51]

Благодаря подвижности нитрогруппы, нитроэфиры способны нитровать различные органические соединения в кислой и щелочной средах Например, пиррол и индол легко нитруются этилнитратом:



Некоторые нитроэфиры образуют продукты присоединения с ароматическими нитросоединениями [52].

Интересным свойством нитроэфиров является их способность катализировать реакции полимеризации [53, 54], например, нитроглицерин инициирует полимеризацию стирола и метилметакрилата. Низкая энергия связи $O—NO_2$ в нитроэфирах (35—41 ккал/моль) по сравнению с энергиями связей $C—NO_2$ в нитроуглеводородах (52—57 ккал/моль) и $N—NO_2$ в нитраминах (41—47 ккал/моль) объясняет их низкую термическую стойкость. Температура вспышки нитроэфиров лежит в пределах 195—215 °С. Термический распад взрывчатых веществ этого класса характеризуется резким автокаталитическим ускорением и часто заканчивается взрывом [55]. Особенно низкой стойкостью отличаются влажные продукты, плохо отмытые от кислоты. Этерификация спирта и выделение продукта реакции являются опасными операциями из-за нестойкости «кислых» нитроэфиров. В этих условиях начавшееся по тем или иным причинам разложение реакционной смеси быстро ускоряется и заканчивается вспышкой или взрывом. Нитроэфиры являются более мощными взрывчатыми веществами, чем соответствующие нитросоединения, благодаря лучшему кислородному балансу.

Все нитроэфиры токсичны. Попадание в организм приводит к расширению сосудов, головной боли, а при больших концентрациях к смерти. В небольших количествах некоторые нитроэфиры (нитроглицерин, тэн и др.) используются в медицинской практике как сосудорасширяющие средства.

Нитроэфиры могут быть получены при взаимодействии галогеналкилов с нитратом серебра:

$$R_3CX + AgNO_3 \longrightarrow R_3CONO_2 + AgX$$

где X—Cl, Br, I; R—H, Alk.

Более удобным и широко распространенным способом получения нитроэфиров, особенно в заводской практике, является этерификация спиртов азотной кислотой или серно-азотной кислотной смесью.

Согласно современным взглядам, механизм этерификации спиртов азотной кислотой или серно-азотной кислотной смесью аналогичен механизму образования нитросоединений.

Ингольд [56] этерификацию спиртов рассматривает как *О*-нитрование. Точнее, он считает, что происходит электрофильное замещение водорода гидроксила на нитрогруппу. Процесс идет в две стадии:

1) присоединение NO_2^+

$$ROH + NO_2^+ \underset{}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} \left[RO\begin{matrix}\diagup NO_2 \\ \diagdown H\end{matrix} \right]^+$$

2) отрыв протона

$$\left[RO\begin{matrix}\diagup NO_2 \\ \diagdown H\end{matrix} \right]^+ \xrightarrow{K_2} RONO_2 + H^+$$

Первая стадия протекает медленно, вторая — быстро.

Образование активного этерифицирующего агента идет по схеме:

$$2HNO_3 \rightleftarrows NO_2^+ + NO_3^- + H_2O$$

$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \rightleftarrows NO_2^+ + 2HSO_4^- + H_3O^+$$

$$H_2O + H_2SO_4 \rightleftarrows H_3O^+ + HSO_4^-$$

Промежуточный комплекс может распадаться как на конечный, так и на исходный продукт, потому что константы K_1 и K_2 по величине довольно близки и процесс этерификации является обратимым. Чтобы реакция протекала в нужном направлении, необходим активный акцептор протонов, например HSO_4^- или NO_3^-.

Согласно работе [57] спирт атакует положительно заряженный азот и образует с ним связь за счет свободной электронной пары кислорода гидроксила. Реакция будет идти тем быстрее, чем больше частичный положительный заряд на азоте. Таким зарядом обладает катион нитрония NO_2^+. Это делает концентрированную серно-азотную кислотную смесь более сильным этерифицирующим агентом, чем чистая азотная кислота.

Теоретическое объяснение этого факта впервые было дано Сапожниковым [58], полагавшим, что этерифицирующим агентом в серно-азотной кислотной смеси является молекула азотной кислоты, не связанная с H_2O в гидраты благодаря наличию серной кислоты (см. стр. 47). Некоторым продолжением исследований и развитием взглядов Сапожникова является работа Еременко [59, 60], который считает, что механизм *О*-нитрования Ингольда недостаточно полно отражает процесс и не объясняет многих его явлений.

На основании калориметрических исследований реакции *О*-нитрования метанола, этиленгликоля, метриола, глицерина, мезоэритрита, пентаэритрита и других спиртов было показано, что *О*-нитрование одной азотной кислотой прекращается, если в ней воды становится более 40%. Таким образом, даже разбавленная азотная кислота, не содержащая катион нитрония, обладает этерифицирующим действием.

Кинетические исследования *О*-нитрования спиртов непрерывным автоматическим методом по выделению реакционного тепла, а также *О*-нитрования меченого мезоэритрита (^{18}O) азотной кислотой позволили предположить, что *О*-нитрующим агентом является свободная неионизированная азотная кислота [59, 60]. Механизм складывается из следующих реакций.

$$ROH + HONO_2 \rightleftarrows ROH_2^+ + NO_3^- \quad \text{(быстро)}$$

$$ROH^+ + HONO_2 \rightleftarrows ROH_2^+ \cdot HONO_2 \quad \text{(медленно)}$$

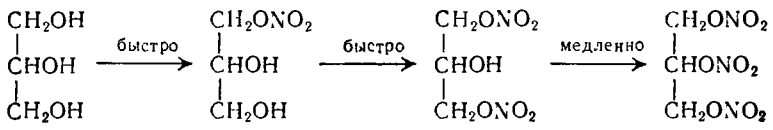
$$ROH_2^+ \cdot HONO_2 \rightleftarrows R\overset{+}{O}\overset{H}{\underset{NO_2}{<}} + H_2O \quad \text{(медленно)}$$

$$R\overset{+}{O}\overset{H}{\underset{NO_2}{<}} + NO_3^- \rightleftarrows RONO_2 + HNO_3 \quad \text{(быстро)}$$

$$HNO_3 + H_2O \rightleftarrows H_2O \cdot HNO_3 \quad \text{(быстро)}$$

Реакционная способность спиртов различна, при электрофильном замещении H на NO_2 она определяется электронной плотностью атома кислорода гидроксила, усиленной или ослабленной индукционным эффектом, распространяемым по цепи атомов, из которых состоит молекула.

Первичные спирты этерифицируются азотной кислотой легче, чем вторичные. Это различие используют в практике при получении неполных эфиров многоатомных спиртов. В многоатомных спиртах α-гидроксильные группы более реакционноспособны, чем β-гидроксильные группы. Например, согласно Ингольду [56], механизм этерификации глицерина может быть представлен следующей схемой [56]:



Поэтому для получения тринитрата глицерина используют безводные серно-азотные кислотные смеси, в то время как динитрат глицерина получают с использованием чистой азотной кислоты

Повышение содержания азотной кислоты в отработанной кислоте увеличивает выход нитроэфира, а повышение содержания воды, наоборот, влечет за собой уменьшение выхода нитроэфира, вследствие его гидролиза.

В работе [61] исследованы равновесия, устанавливающиеся при *О*-нитровании катионом нитрония в водных растворах сильных кислот (серной и хлорной).

При выборе состава кислотной смеси необходимо помнить также, что серная кислота не только ускоряет этерификацию, но при определенном избытке разлагает продукты этерификации. При этом эфиры азотной кислоты могут переходить в эфиры серной кислоты:

$$RONO_2 + H_2SO_4 \rightleftarrows ROSO_3H + HNO_3$$

Для этерификации спиртов можно применять в качестве водоотнимающего средства уксусный ангидрид или его смесь с ледяной уксусной кислотой [62—64]. В этом случае, по сравнению с этерификацией в присутствии серной кислоты, исключается образование сульфатов, наличие которых во взрывчатых азотнокислых эфирах нежелательно, так как они понижают стойкость нитроэфиров и затрудняют стабилизацию

Нитроэфиры получают при определенной, обычно невысокой, температуре, поскольку повышение температуры увеличивает скорость не только этерификации, но и обратной реакции омыления, а также процессов окисления. Окислительные процессы снижают выход нитроэфиров и увеличивают опасность их производства. Повышение температуры выше определенного предела может привести к загоранию массы, вследствие прогрессивно увеличивающихся скоростей реакций этерификации и окисления. Из-за большого теплового эффекта окисления охлаждающая поверхность аппаратуры не сможет обеспечить полный отвод выделившегося тепла, температура реакционной массы будет прогрессивно расти

и может достичь температуры воспламенения спирта и нитрата, что повлечет за собой взрыв

Повышение температуры при этерификации особенно опасно для некоторых эфиров азотной кислоты, обладающих низкой стойкостью в неочищенном состоянии. Оно может вызвать саморазложение полученного продукта, которое часто ускоряется окислами азота. Саморазложение нитроэфиров, как правило, остановить охлаждением не удается, и оно оканчивается загоранием или даже взрывом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ollila Olli Kem teoll, **25**, № 8, 589 (1968).
2. Crigee C, Schnorrenberg W., Ann der Chem, **563**, 93 (1949).
3. Matsushima Y, Coll. Papers Fac. Sci Osaka Univ. Chem, **11**, 1 (1950).
4. Pauling L, Brockway L O, J. Am. Chem Soc., **59**, 13 (1937)
5. Urbański T., Chemistry and Technology of Explosives, v. III, Oxford, 1965, p. 1
6. Urbanski T., Witanowski M., Trans. Faraday Soc., **59**, № 7, 1510 (1963).
7. De Kreuk L. J, Rec trav. chim, **61**, 819 (1942).
8. Boileau J, Thomas M, Mém poudres, **33**, 155 (1951).
9. Cowley E G, Partington J R, J. Chem. Soc. (London), **1933**, 1252
10. Mortimer C, Spedding H., Springall H, J. Chem. Soc. (London), **1967**, 188
11. Urbański T., Witanowski M, Trans. Faraday Soc., **59**, 1039, 1046 (1963).
12. Masaki K., Bull. Chem Soc. Japan, **11**, 712 (1936)
13. Jones R N, Thorn G D, Canad J. Res., **27B**, 282 (1949)
14. Dalmon R, Bellin G, C r, **215**, 136 (1942)
15. Plyler E K, Steele P. J, Phys Revs, **34**, 604 (1929)
16. Dadiev A, Jele F, Kohlrausch K, Monatsh., **58**, 428 (1931).
17. Médard C, J chim. phys, **31**, 281 (1934)
18. Chédin J, Mém poudres, **29**, 111 (1939); J phys. radium, **10**, 445 (1939).
19. Lecomte J, Mathiew J. P., C. r, **213**, 721 (1941); J. chim. phys, **39**, 57 (1942).
20. Witten H, Z physik Chem, **B32**, 153 (1942)
21. Nielsen J E, Smith D C, Ind Eng Chem (Anal. Ed), **15**, 609 (1943).
22. Kettering C F, Sleater W. W, Physics, 4, 39 (1933)
23. Lenormant H, Clement P., Bull. Soc chim France, **1946**, 559
24. Braud J C. D, Cawton T M, J Am Chem Soc **77**, 319 (1955).
25. Kornblum N, Ungnade H, Smilly R., J. Org. Chem., **21**, 377 (1956).
26. Carrington A, Spectrochim. Acta, **16**, 495 (1960).
27. Guthrie R, Spedding H, J. Chem Soc (London), **1960**, 955
28. Kumler W D, J Am Chem Soc., **75**, 4346 (1953)
29. McCallum K S, Emmons W D, J. Org Chem, **21**, 367 (1956)
30. Namba K, Yamashita T., Tanaka S., J. Ind. Expl. Soc. Japan, **15**, 282 (1954)
31. Brown J F, jr, J Am Chem. Soc., 77, 6342 (1955).
32. Bellamy L J., The Infra-red Spectra of Complex Molecules, London, 1958
33. Pinchas S, Anal Chem., 23, 201 (1951).
34. Ellis J, Bath J, J Am. Chem Soc., **62**, 2859 (1940)
35. Никитин В Н, ЖФХ, **23**, 775 (1949)
36. Pristera F, Anal Chem, **25**, 844 (1953)
37. Berthelot M, C r., **131**, 519 (1900); Aubertein P, Mém poudres, **30**, 7 (1948).

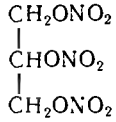
38 Hay G, Mount Sci, **15**, 424 (1885); Jahresber, **1885**, 1173
39 Vignon L, Bay J, Bull Soc chim France [3], **29**, 26 (1903).
40 Silberrad O, Farmer R, J Chem Soc, **89**, 1759 (1906).
41. Berl E, Delpy I, Ber, **43**, 1421 (1910).
42 Carlson T, Ber, **40**, 4192 (1907).
43 Klason P, Carlson T, Ber, **39**, 2752 (1906).
44. Farmer R C, J. Chem. Soc, **117**, 806 (1920)
45 Baker J W, Easty D. M, Nature, **166**, 156 (1950), J Chem Soc (London), **1952**, 1193, 1208
46 Oehman V, Camera E, Cotti L, Explosivstoffe, **8**, 120, 148 (1960).
47 Oldham J W. H, J. Chem Soc, **127**, 2840 (1925)
48 Dewar J, Fort G, J. Chem Soc (London), **1944**, 492, 497
49 Hoffman D. O, Bower R. S, Wolfrom M L, J. Am Chem Soc, **69**, 249 (1947)
50 Kaufman F, Cook H J, Davis S M, J. Am Chem Soc, **74**, 4997 (1952)
51. Ross S, Coburn R, Finkelstein M, J Org Chem, **33**, № 2, 585 (1968)
52 Urbanski T, Roczn Chem., **13**, 399 (1933); **14**, 925 (1934); **15**, 191 (1935); **16**, 359 (1936); **17**, 585 (1937).
53 Роговин З А, Цаплина Л А, ЖПХ, **20**, 883 (1947).
54 Hicks J A, Trans Faraday Soc, **52**, 1526 (1956).
55. Андреев К К, Термическое разложение и горение взрывчатых веществ, Изд «Наука», 1966
56 Blackall E, Hughes E, Ingold C, Pearson R, J Chem Soc (London), 1958, 4366, VIII Менделеевский съезд Доклады иностранных ученых, Изд. АН СССР, 1959, стр 9
57 Israelashvili S, Nature, **165**, 686 (1950).
58 Сапожников А В, Ж, **35**, 1098 (1903); **36**, 518 (1904), **41**, 1742 (1909)
59. Еременко Л Т, Королев А М, Изв АН СССР, Сер хим, № 8, 1436 (1966)
60 Еременко Л Т, Моисеева Э. И, Кустова Л. В, Изв АН СССР, Сер хим, № 8, 1344 (1966)
61 Bonner T G, Frizel D E, J. Chem Soc (London), № 12, 3894 (1959).
62 Пат США 2396330, 1916
63 Bonner T G, J Chem Soc (London), № 12, 3908 (1959).
64 Scheuk G, Santiago M., Analyt. Chem., **39**, № 14, 1795 (1967).

ГЛАВА 15

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НИТРАТОВ СПИРТОВ

ГЛИЦЕРИНТРИНИТРАТ

Глицеринтринитрат (нитроглицерин, НГЦ) представляет собой полный эфир глицерина и азотной кислоты:



Название нитроглицерин неправильно, так как это соединение не содержит нитрогрупп, связанных непосредственно с углеродом, но оно общепринято и сохранилось в технике.

Нитроглицерин является одним из мощных и чувствительных взрывчатых веществ, обращение с которыми требует особой внимательности и осторожности. Впервые он был получен Собреро в 1846 г. [1]

Несмотря на высокие взрывчатые свойства, нитроглицерин долгое время не находил применения вследствие чувствительности к удару. Возможность использования нитроглицерина показал знаменитый русский химик Н Н Зинин, который в 1853—1855 гг во время Крымской войны совместно с военным инженером В В Петрушевским изготовил большое количество нитроглицерина и снаряжал им гранаты [11]

Шведский инженер Альфред Нобель, посетивший Зинина в Петербурге, познакомился с его работами Убедившись в перспективности этого взрывчатого вещества, он после возвращения в Швецию в 1864 г построил завод по производству нитроглицерина, который стали применять в горнодобывающей промышленности [3, 4] Взрыв нитроглицерина возбуждали инициатором из черного пороха Позже, в 1867 г, Нобель сконструировал более надежный детонатор с гремучей ртутью [5] и предложил применять нитроглицерин в виде смеси с кизельгуром [6] Этот состав был назван динамитом на недеятельном основании В 1875 г. Нобель на основе нитроглицерина и нитроцеллюлозы получил взрывчатую желатину [7], которую с добавками нитратов аммония и натрия также стали использовать как взрывчатое вещество под названием динамита на деятельном основании

Применение нитроглицерина в виде динамита делало его более удобным в обращении благодаря твердому состоянию и большей безопасности.

С 1868 г в большинстве стран Европы началось строительство заводов по производству нитроглицерина и динамита на его основе Петрушевский независимо от Нобеля, в 1867 г разработал другой состав динамита на основе магнезии $MgCO_3$ и успешно применил его для взрывных работ на золотых приисках в Сибири [8]

Великий русский химик Д. И Менделеев в 1893 г в статье «О пироколлоидном порохе» писал «Нитроглицерин применен был первый раз известным русским химиком Н Н Зининым во время Крымской войны, а затем В В Петрушевским в 60-х годах — ранее изобретения и широкого применения динамита Нобеля и других нитроглицериновых препаратов» [9, 10] О работах Зинина и Петрушевского более подробно написано у Радивановского [11]

В 1888 г Нобель разработал порох из нитроглицерина и коллоксилина, названный подобно пироксилиновому пороху бездымным [12] Бездымный порох на основе нитроглицерина обладает высокими баллистическими свойствами, и в настоящее время большая часть нитроглицерина идет на его производство

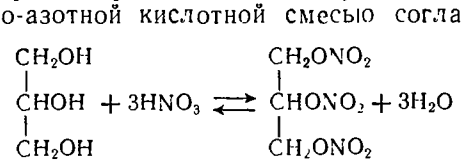
Однако в последние годы нитроглицерин стали широко использовать и для мирных целей в составе пластичных взрывчатых веществ (динамит и др) Кроме основного компонента — нитроглицерина — эти взрывчатые вещества содержат также нитроцеллюлозу, нитраты аммония и натрия и некоторые органические добавки (динитротолуол и др)

В Швеции в 1969 г пущен завод пластичных взрывчатых веществ на основе нитроглицерина мощностью 1500 т/год [13]

Периодический метод производства нитроглицерина, разработанный Нобелем, прошел эволюцию через периодический способ Натана, Томсена и Риттула [14], непрерывные способы Шмида [15] и Рачинского [16] до непрерывного способа Биацци [17] и инжекторного способа Нильсена и Брунберга с полным автоматическим контролем и управлением [13, 18].

Химия процессов получения, свойства и применение

Нитроглицерин обычно получают путем обработки глицерина серно-азотной кислотной смесью согласно уравнению:



Теоретически в реакции образования нитроглицерина участвует 1 моль глицерина и 3 моль азотной кислоты, этерификация идет последовательно в три ступени: в первой получается глицеринмононитрат, во второй — глицериндинитрат и третьей — глицеринтринитрат.

100 ч глицерина должны давать 247 ч. нитроглицерина Практически такой выход никогда не достигается, так как реакция этерификации обратима, вследствие чего остается некоторое количество непревращенного глицерина, а также продукты неполной этерификации· глицеринмононитрат и глицериндинитрат. Константы равновесия всех этих реакций зависят от температуры процесса, количества и состава кислотной смеси.

Для более полного выхода нитроглицерина берут избыток азотной кислоты 20% против теоретически необходимого количества Этерификацию проводят серно-азотной кислотной смесью. Максимальный выход нитроглицерина получается при применении безводных серно-азотных кислотных смесей, содержащих 50% и более HNO_3 Такие составы обеспечивают получение минимального объема отработанной кислоты. Это в свою очередь дает минимальные потери нитроглицерина с отработанной кислотой.

При этерификации глицерина серно-азотной кислотной смесью получаются мононитромоносульфаты, динитромоносульфаты, а также мононитродисульфаты [19] При этом динитромоносульфаты и мононитродисульфаты легко гидролизуются. Количество смешанных эфиров зависит от состава кислотной смеси, состава отрабо-

танной кислоты, продолжительности нитрования и пребывания в отработанной кислоте

Отработанная кислота, содержащая значительное количество воды (более 12%), при соприкосновении с нитроглицерином вызывает его омыление:

$$C_3H_5(ONO_2)_3 + H_2O \rightleftarrows C_3H_5(ONO_2)_2OH + HNO_3$$
$$C_3H_5(ONO_2)_2OH + H_2O \rightleftarrows C_3H_5(ONO_2)(OH)_2 + HNO_3$$

При отсутствии или малом содержании HNO_3 в отработанной кислоте протекает также процесс переэтерификации:

$$C_3H_5(ONO_2)_3 + 3H_2SO_4 \rightleftarrows C_3H_5(OSO_3H)_3 + 3HNO_3$$

Поэтому выход нитроглицерина с течением времени снижается.

Время контакта НГЦ с отработанной кислотой, мин . .	3	30	60	120
Выход НГЦ, г/100 г глицерина	224,06	219,54	218,30	216,28
Понижение выхода НГЦ, г	0,00	4,52	5,76	7,78

Если отработанная кислота содержит менее 12% воды и более 8% HNO_3, то процесс омыления практически не идет, происходит простое растворение нитроглицерина.

В производственных условиях средний выход нитроглицерина составляет 227—232 г/100 г глицерина (92—94% от теоретического). Изменяя количество и состав кислотной смеси, можно в известных пределах регулировать выход нитроглицерина. Серную кислоту применяют обычно в виде 20%-ного олеума, азотную кислоту — в виде меланжа. Исходные кислоты перед употреблением отстаивают в течение 10—20 дней, чтобы освободить от шлама, который может ухудшать условия сепарации.

Долгое время единственным источником получения глицерина был животный жир, представляющий собой сложный эфир глицерина и жирных кислот С целью получения глицерина жир обрабатывают раствором едкого натра При этом идет реакция омыления (или гидролиза). Продуктами реакции являются глицерин и соли жирных кислот — мыла

В 1938 г был разработан способ получения глицерина из пропилена (получается пиролизом пропана) Синтез глицерина из пропилена ведут в четыре стадии

1 Пропилен хлорируют до образования хлористого аллила

$$CH_2{=}CH{-}CH_3 + Cl_2 \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CH_2Cl + HCl$$

Хлорирование проводят при 500 °С, используя большой избыток пропилена (на 1 объем хлора берут 4—7 объемов пропилена) В этих условиях преимущественно получаются не продукты присоединения хлора по месту двойной связи, а продукты замещения одного из атомов водорода хлором без насыщения двойной связи Продукты хлорирования разделяют на ректификационной установке

2 Хлористый аллил подвергают гидролизу 5% раствором щелочи, при этом образуется аллиловый спирт.

$$CH_2{=}CH{-}CH_2Cl + NaOH \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CH_2OH + NaCl + H_2O$$

Процесс ведут в непрерывно действующих автоклавах при 70—100 °С под давлением (что вызывается сильной летучестью хлористого аллила, имеющего

температуру кипения 45 °С) Полученный 5% водно-солевой раствор аллилового спирта поступает в дистилляционную колонну, где отгоняется аллиловый спирт

3 Аллиловый спирт превращается в монохлоргидрин действием газообразного хлора.

$$CH_2(OH)CH{=}CH_2 + Cl_2 + H_2O \longrightarrow \begin{cases} CH_2(OH)CH(OH)CH_2Cl \\ CH_2(OH)CHClCH_2(OH) \end{cases}$$

4. Хлоргидрины гидролизуют концентрированным раствором едкого натра

$$CH_2(OH)CH(OH)CH_2Cl + NaOH \longrightarrow CH_2(OH)CH(OH)CH_2OH + NaCl$$

Полученный раствор глицерина упаривают под вакуумом Общий выход 65—70% от теоретического

Разработано несколько бесхлорных способов промышленного синтеза глицерина на основе пропилена Это гарантирует отсутствие хлорсодержащих примесей Ряд этих способов также сводится к получению аллилового спирта

1. Изомеризация окиси пропилена в паровой фазе при 250 °С в присутствии фосфата лития как катализатора

$$H_2C\underset{\diagdown\ \diagup}{\text{——}}CH{-}CH_3 \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CH_2OH$$
$$\quad\ \ O$$

2 Селективное восстановление акролеина путем кипячения раствора альдегида в этиловом или изопропиловом спирте в присутствии этилата (или изопропилата) алюминия

$$CH_2{=}CH{-}CHO + RCH_2{-}CH_2OH \rightleftarrows CH_2{=}CH{-}CH_2OH + RCH_2{-}CHO$$

Взаимодействие аллилового спирта с перекисью водорода при 70 °С в присутствии вольфрамовой кислоты в качестве катализатора дает выход глицерина 90%

$$CH_2 = CH{-}CH_2OH + H_2O_2 \longrightarrow CH_2(OH)CH(OH)CH_2OH$$

Наиболее перспективен бесхлорный метод получения чистого глицерина из акролеина по схеме пропилен → акролеин → глицериновый альдегид → глицерин

$$CH_2{=}CH{-}CH_3 \xrightarrow{O_2} CH_2{=}CH{-}CHO \xrightarrow{H_2O_2} CH_2(OH)CH(OH)CHO \xrightarrow{H_2}$$
$$\longrightarrow CH_2(OH)CH(OH)CH_2OH$$

Глицерин представляет собой густую маслянистую жидкость с плотностью $\rho_4^{20} = 1{,}2604$, температурой кипения 290 °С и температурой плавления 19 °С, склонную к значительному переохлаждению. Показатель преломления глицерина $n_D^{15} = 1{,}4742$; с парами воды он летуч. Глицерин смешивается с водой и спиртом во всех соотношениях, нерастворим в этиловом спирте, бензоле, хлороформе и сероуглероде, сам является хорошим растворителем для солей металлов.

Глицерин, предназначенный для производства нитроглицерина, называется динамитным. От чистоты и качества динамитного глицерина зависит безопасность процесса этерификации и выход нитроглицерина. К динамитному глицерину предъявляются следующие основные требования: содержание воды — не более 1%; плотность при 15 °С — не менее 1,262; отсутствие акролеина; отсутствие сахара, глюкозы и других восстанавливающих веществ; отсутствие белков и жирных кислот; разбавленный водой глицерин должен

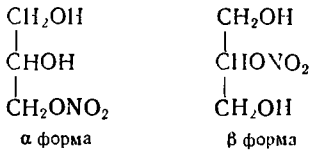
иметь нейтральную реакцию на лакмус. Ограничивается также содержание в глицерине триметиленгликоля, полиглицеринов и других примесей, которые снижают выход нитроглицерина.

Однако при этерификации динамитного глицерина, удовлетворяющего всем требованиям, возможны нежелательные явления, например медленное и неполное отделение нитроглицерина от отработанной кислоты, образование стойкой эмульсии плохое отстаивание при промывке, низкий выход. Причиной этого могут быть примеси, не обнаруженные при испытании. Поэтому, прежде чем пустить глицерин в производство, проводят пробное получение из него нитроглицерина.

С этой целью 100 г глицерина при 20 °С медленно в течение 20 мин приливают в кислотную смесь состава 60% H_2SO_4 и 40% HNO_3. Процесс должен проходить без выделения бурых паров. Реакционную смесь сепарируют 10 мин, в разделившихся жидкостях не должно быть хлопьев и шлама. Отсепарированный нитроглицерин сливают в воду, промывают и определяют его выход, который при удовлетворительном качестве исходного глицерина составляет не менее 228 г (92,5% от теоретического), и плотность, которая должна быть не менее 1,590. Испытание проводят в аппарате Шлегеля — Новака [20] или Гофвимера [21].

Глицеринмононитрат. Это промежуточный продукт синтеза глицеринтринитрата, присутствующий в последнем как примесь. Вследствие высокой растворимости основная часть глицеринмононитрата остается в отработанной кислоте, остальное количество переходит в промывную воду при промывке. Технического значения как самостоятельный продукт не имеет.

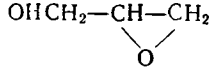
Глицеринмононитрат представляет собой бесцветное вязкое масло с плотностью 1,417 при 15 °С. Он существует в двух изомерных формах, имеющих, по-видимому, следующее строение:



α форма β форма

Температура плавления α-формы —58 °С, β-формы —54 °С. Глицеринмононитрат обладает высокой гигроскопичностью. Смешивается в любых соотношениях с водой и этиловым спиртом. В этиловом эфире нерастворим. В химическом отношении ведет себя как спирт и как эфир азотной кислоты. Водный раствор его дает нейтральную реакцию.

Глицеринмононитрат может быть получен омылением глицериндинитрата горячей водой [22—24]. Впервые он был получен в 1879 г. [25] нитрованием глицидного спирта

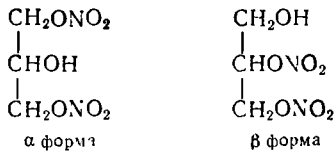


Взрывчатые свойства глицеринмононитрата выражены весьма слабо вследствие резко отрицательного кислородного баланса. Теплота взрывчатого разложения его равна 572 ккал/кг. Расширение в бомбе Трауцля 75 мл. К удару он не чувствителен.

Глицериндинитрат. Глицериндинитрат, так же как и глицеринмононитрат, является примесью в глицеринтринитрате. Раньше при использовании в производстве нитроглицерина слабых кислот глицериндинитрат получался как побочный продукт в значительном количестве. Вследствие высокой растворимости он находился в отработанной кислоте и промывной воде, откуда его и извлекали экстракцией.

Глицериндинитрат трудно кристаллизуется и поэтому не замерзает при очень низких температурах. Добавка его к нитроглицерину до 50% делает смесь практически не замерзающей при $-20 \div -25$ °С. Недостатком глицериндинитрата является его значительная растворимость в воде.

Глицериндинитрат существует в двух изомерных формах:



α форма β форма

Технический продукт является смесью этих изомеров и имеет при 15 °С плотность 1,51. Глицериндинитрат представляет собой бесцветное вязкое масло, кипящее при 148 °С и остаточном давлении 15 мм рт. ст. При —40 °С он затвердевает в стекловидную массу. Летучесть его в два раза больше, чем у нитроглицерина. Глицериндинитрат имеет жгучий вкус, ядовит, вызывает головную боль. Он легко растворяется в этиловом эфире, ацетоне, спирте, хлороформе; нерастворим в четыреххлористом углероде и бензоле. В 100 г воды при 15 °С растворяется 8 г глицериндинитрата, при 50 °С — 10 г. Продукт легко растворяется в разбавленных щелочах и кислотах. В крепкой серной кислоте распадается на глицеринмононитрат и глицеринсульфат.

Глицериндинитрат гигроскопичен, он притягивает из воздуха до 10% воды и образует гидрат $(C_3H_6N_2O_7)_3 \cdot H_2O$ с содержанием 3,2% H_2O. Этот гидрат при нагревании до 40—50 °С или в присутствии водоотнимающего вещества (выдержка в эксикаторе) обезвоживается. Глицериндинитрат легко желатинирует коллоксилин. По взрывчатым свойствам глицериндинитрат уступает нитроглицерину. Теплота взрывчатого разложения его равна 1300 ккал/кг, расширение в бомбе Трауцля 500 мл.

Глицериндинитрат может быть получен нитрованием глицерина серно-азотной кислотной смесью, содержащей азотную кислоту в количестве, необходимом только для введения двух нитрогрупп. Однако при этом способе получается продукт, загрязненный глицеринмононитратом и глицеринтринитратом [26—28]. Такой же недостаток имеет и способ приготовления глицериндинитрата путем частичного омыления глицеринтринитрата [29].

Предложено получать частично этерифицированные многоатомные спирты в присутствии хлорсодержащих растворителей (хлорэтан, хлорпропан, хлор-

бутан и т п), которые экстрагируют образующиеся продукты [30] В работе [31] рассмотрены различные способы получения динитратов глицерина и их свойства

Для получения чистого глицериндинитрата нитрование ведут одной азотной кислотой, смешивая глицерин с 3—4-кратным количеством концентрированной азотной кислоты [22, 27]. Скорость этерификации глицерина азотной кислотой меньше, чем серно-азотной кислотной смесью, и равновесие наступает только после значительной выдержки. Поэтому после растворения глицерина в концентрированной азотной кислоте (плотность 1,5) раствор выдерживают в течение нескольких часов (2—6 ч) для завершения реакции. Азотная кислота должна содержать не менее 90% моногидрата и быть свободной от окислов азота.

Процесс ведут при перемешивании и охлаждении, поддерживая температуру 15—20 °С. По окончании раствор выливают в лед или смесь льда и воды и прибавляют кусочки мрамора или мела до прекращения выделения CO_2. В результате раствор азотнокислого кальция получается настолько концентрированным, что его плотность превосходит плотность глицериндинитрата, который поэтому всплывает.

Сырой продукт, несмотря на полную нейтрализацию кислоты, все же остается кислым, и поэтому требуется его стабилизация. Стабилизацию проводят путем промывки при 40—50 °С раствором NaCl с небольшой добавкой соды В 30% растворе NaCl растворимость глицериндинитрата значительно ниже, чем в воде (2—3% вместо 10%) Соду удаляют промыванием свежим раствором соли, который используют повторно. Глицериндинитрат гигроскопичен, и его сушат пропусканием струи воздуха через нагретый продукт.

Глицеринтринитрат (нитроглицерин). В чистом виде представляет собой маслянистую бесцветную и прозрачную жидкость. Технический продукт окрашен в желтоватый или желто-коричневый цвет в зависимости от цвета исходного глицерина. При 15—20 °С нитроглицерин не имеет запаха, при 50 °С заметен слабый своеобразный сладковатый запах Вкус нитроглицерина сладковато-жгучий.

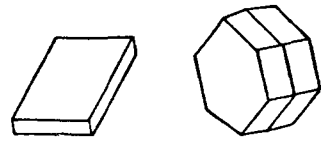


Рис 119. Кристаллы нитроглицерина.

Нитроглицерин имеет склонность к переохлаждению; затвердевая, он может образовывать две формы — лабильную и стабильную с различными точками плавления. У нитроглицерина лабильной формы температура затвердевания 2,1 °С, температура плавления 2,8 °С, у стабильной формы соответственно 13,2 и 13,5 °С [32] Кристаллы лабильной формы нитроглицерина — триклинной системы, а стабильной формы — бипирамидально-ромбической (рис 119) [33, 34]. Лабильная форма легко переходит в стабильную, при этом наблюдается повышение температуры на 10 °С.

Теплота кристаллизации нитроглицерина стабильной формы 33,2 кал/г, лабильной формы 5,2 кал/г [35]; теплота перехода лабильной формы в стабильную 28,0 кал/г [36].

Способность нитроглицерина к самопроизвольной кристаллизации очень мала, а к переохлаждению значительна. Поэтому в охлажденном нитроглицерине необходимо создать центры кристаллизации (например, внести кристаллы нитроглицерина) При больших количествах кристаллизация наступает легче, так как возможность образования центров кристаллизации возрастает. Один раз замерзший нитроглицерин сравнительно легко замерзает без затравок. Если же оттаявший нитроглицерин прогреть до 50 °С, снова проявляется склонность к переохлаждению.

Химически чистый нитроглицерин затвердевает труднее, чем технический, и всегда в лабильной форме. Технический нитроглицерин затвердевает легче и, как правило, в стабильной форме Лабильная форма переходит в стабильную особенно легко при перемешивании. Стабильная форма не может быть переведена в лабильную без предварительного расплавления. Такое явление называют аллотропной изомерией.

Креук [37] на основании измерения дипольных моментов и вязкости обеих форм нитроглицерина предполагает, что причиной различия в них является вращательная изомерия Согласно этой гипотезе лабильная и стабильная формы рассматриваются как *цис-* и *транс*-изомеры В неполярных растворителях доминирующим является *транс* изомер, в полярных — *цис*-изомер

Дипольный момент чистого жидкого нитроглицерина 3,82 *D*, его раствора в бензоле 3,16 *D*, в четыреххлористом углероде 2,88 *D* и в гексане 2,56 *D* Нитроглицерин дает следующие полосы ИК-спектра [38] асимметричное колебание группы NO_2· 1675, 1654, 1645 $см^{-1}$; симметричное колебание группы NO_2· 1293, 1276 $см^{-1}$ Различие в частотах колебания также объясняется вращательной изомерией.

Плотность жидкого нитроглицерина ρ_{15}^{20} 1,596 по Льюису [39] или 1,600 по Перкину [40].

Плотность кристаллического нитроглицерина 1,735 (объем уменьшается на 8,26%) [40].

Показатель преломления $n_D^{20} = 1{,}4732$. Вязкость нитроглицерина при 20 °С $\eta = 0{,}355$ П [41] Давление паров при 20 °С составляет 0,0015, при 60 °С 0,060 мм рт. ст., поэтому за 10 суток при 20 °С испаряется 0,45% нитроглицерина, при 50 °С — 1,68% [41, 42].

Теплоемкость жидкого нитроглицерина 0,356 кал/г [43] или 0,4 кал/г [44], а для кристаллической стабильной формы 0,315 кал/г. Теплота сгорания нитроглицерина при постоянном объеме 368,4 ккал/моль, или 1623 ккал/кг [45]. В соответствии с этим теплота образования 85,3 ккал/моль, или 374 ккал/кг (другие авторы приводят 415 [46], 416 [47] и 370 ккал/кг [48]). Исходя из указанных данных, тепловой эффект введения трех нитрогрупп в глицерин составляет от 120 до 170 ккал/кг глицерина.

Нитроглицерин довольно хорошо растворяется в воде: при 15 °С — 1,6%, при 20 °С — 1,8% и при 50 °С — 2,5% [49, 50] При температуре выше 80 °С начинается гидролиз [5]. Растворимость

нитроглицерина в водном растворе соды (1—10%) значительно ниже (порядка 1%). Кислоты растворяют нитроглицерин, одновременно разлагая его При этом выделяется азотная кислота и образуется эфир соответствующей кислоты. Так действует, например, серная кислота [51]. Концентрированная азотная кислота смешивается с нитроглицерином в любых отношениях, полученные растворы быстро разлагаются вследствие окисляющего действия азотной кислоты. В холодной соляной кислоте нитроглицерин нерастворим, при нагревании постепенно начинается его разложение с образованием хлористого нитрозила. Не отмытый от кислот нитроглицерин легко разлагается, на что указывает его позеленение (появление растворенных окислов азота). Действие на нитроглицерин растворенной в нем отработанной кислоты подробно изучено в работе [52].

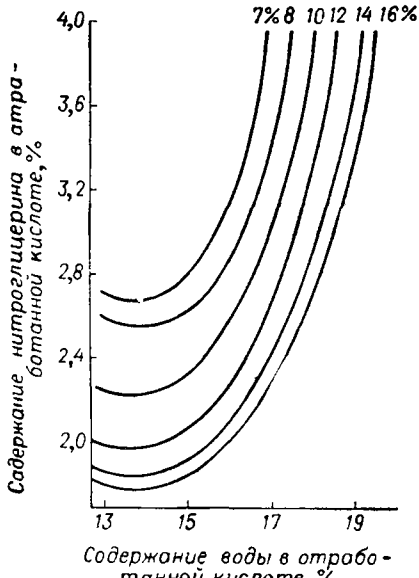


Рис. 120 Растворимость нитроглицерина в отработанной кислоте с различным содержанием HNO_3 при 10 °С.

Нитроглицерин, предназначенный для производства динамитов и бездымных порохов, не должен содержать даже следов кислоты; допустима щелочность не более 0,001%. Большое практическое значение имеет растворимость нитроглицерина в серно-азотных кислотных смесях и серной кислоте, которая является основным компонентом отработанной кислоты нитроглицеринового производства. На рис 120 показана растворимость нитроглицерина в отработанной кислоте, ниже приведена растворимость нитроглицерина в серноазотной кислотной смеси [50, 53, 55]:

Состав кислотной смеси, %												
HNO_3	65	0	0	10	10	10	13	15	15	15	24	38
H_2SO_4	0	75	98	70	75	80	75	80	75	75	50	20
H_2O	35	25	2	20	15	10	12	5	10	10	26	42
Содержание нитроглицерина, г/100 г кислоты	8	7,5	26	6,0	3,55	3,33	2,5	4,37	2,6	2,36	13,5	1,6

Нитроглицерин отличается высокой растворимостью в большинстве органических растворителей. Он сам является хорошим растворителем, при комнатной температуре в любых отношениях смешивается с метиловым спиртом, ацетоном, этиловым эфиром, амилацетатом, уксусным эфиром, ледяной уксусной кислотой, бензолом,

толуолом, ксилолом, фенолом, пиридином, нитробензолом, хлороформом, дихлорэтаном и др. На легкой растворимости в этиловом эфире, хлороформе и дихлорэтане основана экстракция нитроглицерина из бездымного пороха и взрывчатых смесей благодаря низкой температуре кипения этих растворителей и практической негорючести хлороформа и дихлорэтана. Растворимость нитроглицерина в этиловом спирте различной концентрации при 20 °С показана ниже (г/100 мл спирта):

Абсолютный	~30 *
	~43
96%-ный	31,6
50%-ный	1,8
25%-ный	0,7

* При 0 °С

Пропиловый, изопропиловый и амиловый спирты растворяют нитроглицерин при 20 °С в ограниченных количествах, а при 90—100 °С образуют смеси в любых отношениях. В многоатомных спиртах, в том числе и глицерине, нитроглицерин растворяется очень плохо. В этиленгликоле, однако, растворимость его достаточно высока: в 100 г этиленгликоля при 20 °С растворяется 12 г, а при 80 °С — 20 г.

Растворимость нитроглицерина в лигроине при 20 °С около 1,5% и при 80 °С около 6,0% [50]. Нитроглицерин труднорастворим в сероуглероде, что используется при анализе, например в случае отделения нитроглицерина от нитросоединений, хорошо растворимых в сероуглероде.

Нитроглицерин легко растворяет нитросоединения, это имеет значение для производства пластичных и желатинированных взрывчатых веществ; 100 г его могут содержать в растворе при 20 °С около 35 г динитротолуола или 30 г тротила.

Таблица 50

Состав эвтектических смесей нитроглицерина

Второй компонент	Стабильная форма		Лабильная форма	
	содержание НГЦ, %	температура кристаллизации, °С	содержание НГЦ, %	температура кристаллизации, °С
Нитробензол	45,5	—15,2	57,5	—22,9
1,3-Динитробензол	82,5	5,0	88,0	—5,4
2,4-Динитротолуол	72,7	6,1	89,0	—4,1
2,4,6-Тринитротолуол	82,9	6,3	90,0	—4,0
Тетрил	90,0	9,8	94,0	—0,6
Гексоген	99,5	12,3	99,7	1,2
Нитрогликоль	20	—30	40	—40
Гэп	98,5	12,3	98,9	1,3

С многими нитросоединениями нитроглицерин образует низкоплавкие эвтектические смеси (табл 50) [36, 56, 57]

Нитроглицерин способен растворять некоторые сорта нитроцеллюлозы, образуя коллоид. Так, состав из 2,5% коллоидного хлопка и 97,5% нитроглицерина имеет вид желатинообразной массы. Растворенные в нитроглицерине ароматические нитросоединения способствуют желатинированию. Это свойство используется при приготовлении бездымного нитроглицеринового пороха и желатин-динамитов.

Нитроглицерин хорошо смешивается со многими эфирами азотной кислоты. Смеси его с нитрогликолем, динитродигликолем, динитроглицерином, динитрохлоргидрином имеют большое практическое значение для получения труднозамерзающих динамитов.

Нитроглицерин по своей природе является сложным эфиром. При восстановлении он образует глицерин и аммиак, легко омыляется щелочами, образуя при этом глицераты и другие побочные продукты [58—62]. Характерной реакцией на нитроглицерин является действие на него анилина и серной кислоты, вызывающих пурпурно-красное окрашивание, переходящее при добавлении воды в зеленое. В работах [63—65] описаны методы анализа нитроглицерина. Нитроглицерин чрезвычайно ядовит [66], поэтому при работе с ним необходимо строго соблюдать правила техники безопасности.

Нитроглицерин достаточно стоек при нормальной температуре, но при нагревании выше 50 °С начинает разлагаться. Продуктами разложения являются окислы азота, глицериновая и щавелевая кислоты и др. При разложении больших количеств нитроглицерина процесс может закончиться взрывом. Скорость разложения нитроглицерина повышается при наличии в нем воды [67]. При быстром нагревании нитроглицерин взрывается при 180 °С, а при медленном — при 215 °С [68]. Энергия активации термического разложения нитроглицерина для температур 215—250 °С составляет 37,40 ккал/моль [69].

Зажженный нитроглицерин в небольших количествах горит голубоватым пламенем. От прикосновения раскаленного железа нитроглицерин взрывается (до открытия капсюля-детонатора взрыв нитроглицерина возбуждали прикосновением раскаленного железного прута). Молния вызывает детонацию нитроглицерина.

Нитроглицерин имеет положительный кислородный баланс (+3,5%) и является одним из наиболее мощных взрывчатых веществ. Взрывчатое разложение нитроглицерина может быть вызвано нагреванием, механическим действием (удар или трение), действием капсюля-детонатора.

Нитроглицерин очень чувствителен к механическим воздействиям. В этом отношении он приближается к инициирующим ВВ и к ударным составам, а поэтому перевозить его опасно. Установка по производству нитроглицерина всегда располагается в системе комбината, использующего его на изготовление пороха или

динамита. В крайних случаях нитроглицерин перевозят в виде его растворов [70].

Нитроглицерин легко детонирует при ударе железа о железо, фарфора о фарфор. Замерзший, он менее чувствителен к удару, но более чувствителен к трению и поэтому значительно опаснее. Детонация нитроглицерина вызывается грузом 2 кгс, падающим с высоты 4 см. Нагретый нитроглицерин еще более чувствителен к удару. При прострелe пулей взрывается. Нитроглицерин сравнительно мало восприимчив к детонации: для полного взрыва его нужен капсюль-детонатор № 8.

Теплота взрыва нитроглицерина 1485 ккал/кг, температура взрыва 3185 °С, температура вспышки 200—205 °С. Объем газообразных продуктов взрыва 716 л/кг. Он дает расширение в свинцовой бомбе 550 мл [72].

Скорость детонации жидкого нитроглицерина зависит от условий испытания, главным образом от материала и диаметра трубки, в которой он находится, а также от начального импульса В обычных условиях испытания скорость детонации не превышает 1100—2000 м/с, при испытании в стальной трубке диаметром 25 мм она составляет 8000—8500 м/с. Андреев и Дзержкович [73] получили скорость детонации стабильной формы нитроглицерина 9150 м/с при подрыве его в стальной трубке диаметром 22 мм капсюлем-детонатором № 8.

Такая же резкая зависимость от условий, особенно от начального импульса, наблюдается и при определении бризантного эффекта нитроглицерина. При подрыве гремучертутным капсюлем нитроглицерин обжимает свинцовый цилиндрик на 18,5 мм, азидотетриловый капсюльдетонатор дает полное разрушение цилиндрика, свидетельствующее о мощном дробящем эффекте этого вещества.

Технология производства

Получение нитроглицерина с последующей сепарацией его от отработанной кислоты является одним из самых опасных процессов химической технологии. Для ведения его требуется особенно тщательный контроль как сырья, так и аппаратуры Необходимое условие безопасности производства — точное соблюдение технологии и правил работы, которая должна производиться высококвалифицированными рабочими и хорошо подготовленным инженерно-техническим персоналом. Однако возможность взрыва в производстве нитроглицерина все же полностью не исключается. Коренным решением вопроса безопасной работы обслуживающего персонала в этом производстве может быть только полный автоматический контроль и дистанционное управление. Такая организация процесса дает полную гарантию отсутствия жертв при возможном взрыве и уменьшает вероятность взрыва, так как производственный процесс будет регулироваться механизмами. В настоящее

время большинство установок по получению нитроглицерина переведены на автоматический контроль и дистанционное управление [74].

Все технологические стадии производства нитроглицерина, благодаря жидкому агрегатному состоянию реагентов и большой скорости их взаимодействия, легко осуществляются в аппаратах непрерывного действия, которые, в свою очередь, можно легко автоматизировать.

Этерификация глицерина, проводимая серно-азотной кислотной смесью, протекает с большой скоростью. Этому способствует хорошая растворимость глицерина в кислоте и, следовательно, протекание реакции в растворе. Продукт реакции — нитроглицерин вследствие плохой растворимости выделяется в виде отдельного слоя, создавая таким образом гетерогенную среду. Нитроглицерин не растворяет глицерин, следовательно, не снижает его концентрацию и поэтому не препятствует этерификации. Однако образование слоя нитроглицерина несколько ухудшает условия этерификации, так как в нитроглицерин из кислотного слоя переходит значительная часть азотной кислоты. Это приводит к снижению этерифицирующей способности серно-азотной кислотной смеси и, кроме того, увеличивает опасность процесса. Азотная кислота, растворенная в нитроглицерине, способствует его разложению.

В работе [75] дан расчет суммарной теплоты, выделяемой при этерификации глицерина.

Периодические процессы. Более 60 лет нитроглицерин получали в малогабаритных аппаратах периодического действия, конструкция которых исключала возможность каких-либо ударов или трения. Перемешивание на стадии этерификации и промывки производили сжатым воздухом, перемещение нитроглицерина из одного аппарата в другой осуществлялось только самотеком.

Наиболее совершенный технологический процесс получения нитроглицерина был разработан Нобелем [3]. По этому способу этерификацию проводили в цилиндрическом аппарате — нитраторе, снабженном змеевиком для подачи воды на охлаждение (рис. 121). Перемешивание нитромассы осуществлялось сжатым воздухом.

Разделение нитроглицерина и отработанной кислоты проводили в сепараторе — цилиндрическом сосуде, куда также был подведен сжатый воздух для перемешивания в случае подъема температуры разделяемой эмульсии. Сепарация являлась наиболее опасным звеном процесса вследствие довольно частого самопроизвольного разогрева нитромассы, особенно при задержке ее в этом аппарате. Для уменьшения продолжительности сепарации сепаратор имел небольшую высоту. Увеличение скорости разделения эмульсии путем повышения температуры или увеличения массы сепарируемой эмульсии в производстве нитроглицерина недопустимо. В начале XX в для сокращения продолжительности сепарации в нитромассу стали вводить добавки, изменяющие поверхностное натяжение

капелек эмульсии: парафин, вазелин [76], тальк [77] и др. Для уничтожения коллоидных силикатов (попадающих в нитромассу с азотной кислотой) стали добавлять фтористый натрий, который не только разлагает двуокись кремния по уравнению [50, 78]

$$2NaF + SiO_2 + 2H_2SO_4 \longrightarrow SiF_4\uparrow + 2Na_2SO_4 + 2H_2O$$

но и повышает скорость сепарации в результате образования пузырьков газа SiF_4

Способ Нобеля использовался промышленностью более 80 лет. Так, во время второй мировой войны в Германии на одном из крупнейших заводов (Рейнсдорфский завод) по этому способу получали нитроглицерин, нитрогликоль и диглнкольдинитрат. Мощность завода составляла 6510 т нитроглицерина в год.

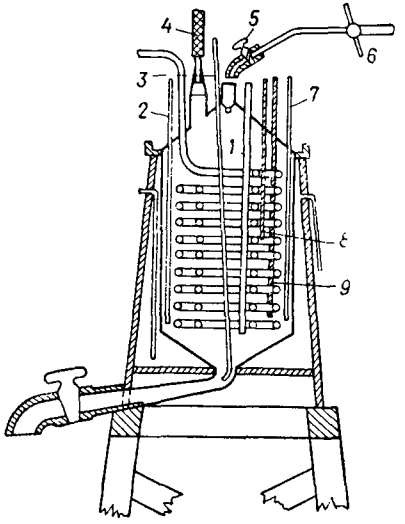


Рис. 121 Нитратор Нобеля·

1—термометр *2 3, 7*—трубка для подачи сжатого воздуха *4*—шланг для подачи кислоты, *5*—кран для глицерина, *6*—рукоятка; *8*—держатель змеевика

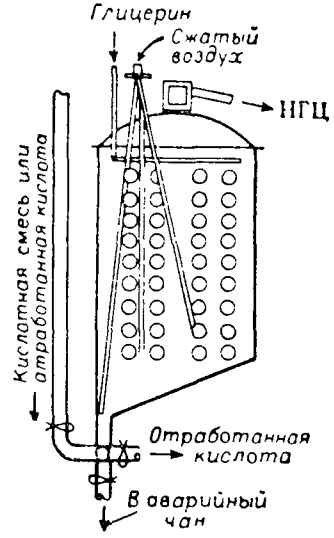


Рис. 122. Нитратор-сепаратор.

Несколько более совершенным с точки зрения техники безопасности был способ Натана, Томсона и Ринтула, принятый в производстве в 1904 г. [14]. Основным преимуществом его была компактность установки, достигнутая благодаря совмещению функций нитратора и сепаратора в одном аппарате. Кроме того, на трубопроводах для передачи нитроглицерина вместо кранов были поставлены зажимы

Аппарат установки Натана, Томсона и Ринтула представляет собой цилиндрический сосуд со скошенным днищем и конической верхней частью (рис. 122). К днищу подходит вертикальная труба

для подачи кислоты. К этой трубе на расстоянии 30 см от днища подведены три патрубка. Один соединяет нитратор с напорными баками для кислотной смеси и отработанной кислоты, другой — с приемником для отработанной кислоты и третий — с аварийным чаном. Труба спущена на 30 см для того, чтобы при перемешивании нитроглицерин ни в коем случае не попадал в восходящую часть Верхняя часть нитратора заканчивается смотровым стеклом и трубой, соединенной с баком предварительной промывки нитроглицерина. Нитратор снабжен змеевиком, термометром и трубками для подвода сжатого воздуха.

Этерификация в нитраторе проводится как обычно. В нижнюю часть его через трубу заливают нитросмесь, а сверху подают глицерин. По окончании процесса воздушное перемешивание прекращают и начинают сепарацию с помощью отработанной кислоты, подаваемой по той же трубе, через которую заливали нитросмесь. Нитроглицерин начинает постепенно выдавливаться отработанной кислотой в бак предварительной промывки. Контроль за ходом сепарации осуществляется через смотровое стекло. Такой способ сепарации лучше отвечает требованиям техники безопасности. Способ Натана, Томсона и Ринтула на некоторых заводах сохранился до сих пор.

Безопасность работы периодических установок получения нитроглицерина обеспечивалась рядом специальных правил ведения этого процесса. Основные из них: тщательный контроль за чистотой исходных материалов, точность соблюдения дозировок и температурного режима, а также хорошее перемешивание нитромассы, исключающее образование зон застоя (что вполне возможно из-за несовершенства воздушного перемешивания).

Наиболее опасным процессом была сепарация, вследствие низкой стойкости кислого нитроглицерина. Во всех случаях появления опасности разложения продукта реакционную массу спускали в аварийный чан, заполненный водой. Следует отметить, что спуск содержимого нитратора или сепаратора в аварийный чан не всегда спасает положение [50] Из 100 случаев 20 кончается взрывом в чане, иногда остаток нитроглицерина взрывается в нитраторе. Для более безопасного и надежного спуска нитромассы аппараты (нитратор и сепаратор) снабжаются кранами, открывающимися автоматически с помощью сжатого воздуха. Пуск автомата в действие может быть произведен не только непосредственно с рабочего места, но также и из убежища. При включении автомата для спуска нитромассы в аварийный чан начинает работать сигнализация, предупреждающая об опасности всех лиц, находящихся в данном помещении.

Непрерывные процессы. При получении нитроглицерина периодическими методами большое количество его скапливается в цехе. Такое положение в случае взрыва может привести к большим разрушениям. Опасность нитроглицеринового производства значительно снижается при использовании установок непрерывного

действия, которые в настоящее время превалируют в производстве нитроглицерина.

При непрерывном способе в каждый данный момент в процессе находится сравнительно небольшое количество взрывчатого вещества, благодаря чему значительно снижается возможность передачи взрыва в другие мастерские и до минимума уменьшается причиняемый при взрыве ущерб [79, 80]. Так, максимальное количество нитроглицерина при периодическом способе составляет в нитраторе 22 кг и в сепараторе 200 кг, а при непрерывном 36 и 4 кг соответственно [81]. Более подробное сравнение приведено в работе [49].

В настоящее время управление непрерывным процессом полностью автоматизировано и осуществляется из особой пристройки

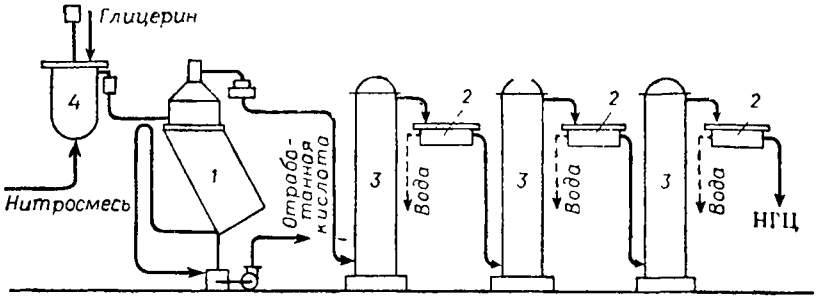


Рис. 123. Схема непрерывного производства нитроглицерина:
1, 2 — сепараторы, *3* — промывные колонны *4* — нитратор.

за валом мастерской. Это обеспечивает значительно бо́льшую надежность работы установки [82]. Широкое внедрение непрерывных процессов вызвано также большим ростом производства нитроглицериновых порохов.

Установки непрерывного действия в настоящее время имеются во многих странах в Англии, США, Франции, ФРГ, Бельгии, Швеции, Канаде, Индии и др. [4, 13, 15, 16, 83, 84]

Первая установка непрерывного действия производительностью 100 кг/ч была создана в 1928 г. А. Шмидом и К. Шмидом в Чехословакии [15]. Затем процесс Шмида, несколько измененный фирмой ДТА, был применен в Германии [85—87] и Австрии [88]. Мощность производственных установок, работающих по способу Шмида, в настоящее время достигает 1200 кг/ч.

На рис. 123 показана схема поточного производства нитроглицерина по способу Шмида, реализованному фирмой «Майснер» [85] Самым важным в системе является одновременная подача глицерина и нитросмеси в необходимых количествах.

В первых установках компоненты дозировали в нитратор поршневыми насосами Поршневой насос обеспечивает подачу постоянной струи глицерина независимо от его вязкости

На современных установках автоматическая дозировка всех компонентов (включая промывную воду) производится через дозирующие устройства в следующем порядке.

Нитросмесь, проходя через фильтр в дозатор, поступает далее в специальный приемник, установленный в нитрационной мастерской Когда приемник наполнится, в нем при помощи сжатого воздуха создается избыточное давление точно 1 кгс/см², которое поддерживается постоянным в течение всего времени работы установки Постоянство давления в приемнике устанавливается регулятором подачи сжатого воздуха Дозатор соединен с маленьким воздушным сосудом при помощи трубопровода, подходящего к дну дозатора Этот сосуд также предназначен для поддержания постоянного давления в приемнике в случае увеличения поступления нитросмеси

Глицерин для поддержания постоянства вязкости нагревается, причем его температура регулируется автоматически В конце трубопровода для подачи глицерина установлены две дюзы, которые при постоянстве подачи воздуха устанавливаются на подачу в аппарат необходимого количества глицерина

Точность дозировки глицерина, проходящего через дюзы, обеспечивается очень чувствительным контрольным приспособлением, прекращающим поступление глицерина в нитратор в случае остановки мешалки На кислотопроводе установлен ротаметр Эти дозирующие приспособления обеспечивают очень высокую точность дозировки (отклонения не более 0,3%).

Этерификация глицерина происходит в нитраторе. Глицерин поступает сверху, вначале в слабую почти отработанную кислоту. Свежая нитросмесь входит снизу, разбавляется находящейся в аппарате отработанной кислотой и прогоняется мешалкой через холодильное пространство аппарата. Так как количества реагирующих компонентов точно соответствуют мощности охлаждающей поверхности, способной отнять выделяющееся тепло, то резкого повышения температуры во время процесса не происходит.

В нитраторе непрерывного действия условия этерификации более мягкие, чем в периодической системе, так как реакция идет в среде отработанной кислоты. Производительность нитратора зависит от его охлаждающей поверхности.

На рис. 124 показано устройство нитратора Шмида, а на рис. 125 нитратора фирмы «Майснер». Во втором типе нитратора поверхность охлаждения больше, она представляет собой вертикально установленные по окружности трубки (300 шт.). Охлаждающий рассол поступает в межтрубное пространство снизу и выходит сверху.

Нитросмесь как в первом, так и во втором аппаратах подается под пластину, направляющую ее к наружным стенкам нитратора для охлаждения, а также для равномерного распределения по всему аппарату. Нитромасса вытекает из верхней части нитратора в сепаратор.

Установленная в нитраторе мешалка работает как пропеллерный насос, поднимая реакционную смесь снизу и прогоняя ее через систему расположенных внутри аппарата змеевиков.

Благодаря созданию тонкой эмульсии нитроглицерина в отработанной кислоте реакционная масса становится совершенно безопасной в отношении взрыва. Даже при подрыве капсюлем-детонатором № 8 не удается вызвать ее детонацию.

Вследствие быстрого течения реакции этерификации и благодаря применению механического перемешивания улетучивания азотной кислоты из аппарата почти не происходит. В результате этого выход нитропродукта повышается более чем на 3—5% по сравнению с периодическим способом нитрования.

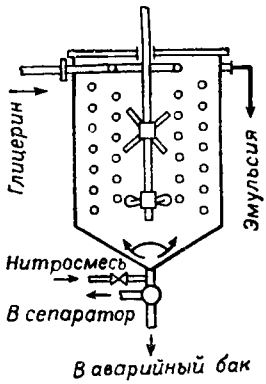


Рис. 124. Нитратор Шмида.

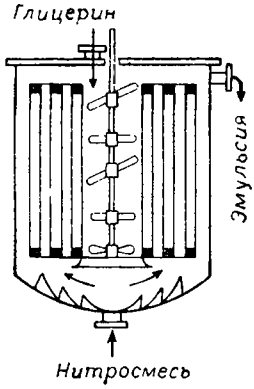


Рис. 125. Нитратор фирмы «Майснер».

Эмульгированный в отработанной кислоте нитроглицерин поступает в сепаратор.

Для ускорения сепарации А. Шмидом сконструирован сепаратор с таким расчетом, чтобы сократить до минимума толщину слоя эмульсии и облегчить выделение капель нитроглицерина.

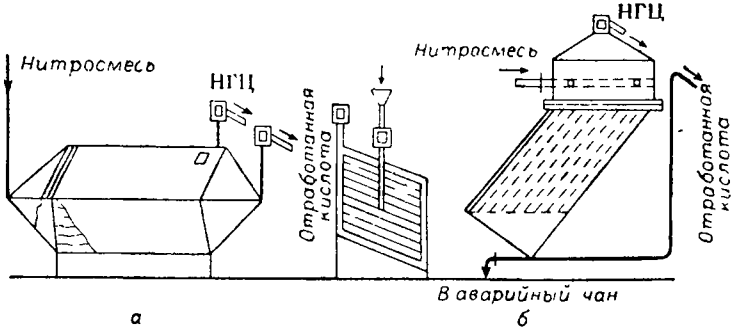


Рис. 126. Сепараторы Шмида (*а*) и фирмы «Майснер» (*б*).

Сепаратор Шмида (рис. 126, *а*) представляет собой скошенную призму, оканчивающуюся двумя пирамидами. В одну пирамиду поступает эмульсия, из другой выходит отработанная кислота. Внутри сепаратора расположены параллельно одна другой рифленые пластины. Во время движения эмульсии по этим пластинам на ко-

ротком отрезке пути нитроглицерин быстро отделяется от отработанной кислоты и, соединяясь с остальным количеством отделившегося нитроглицерина, который собирается на внутренней поверхности пластин, по желобу быстро направляется вверх.

На рис 126, *б* показан усовершенствованный сепаратор Шмида (примененный фирмой «Майснер»), выполненный в форме параллелепипеда с квадратным основанием. Внутри сепаратора имеется 30 волнистых перегородок. Эмульсия вводится над перегородками в верхней части сепаратора. Это обеспечивает лучшую очистку отработанной кислоты от нитроглицерина, так как быстрее выделяется эмульгированная кислота из нитроглицерина, чем эмульгированный нитроглицерин из кислоты. Крышка заканчивается в верхней части стеклянным цилиндром для слива нитроглицерина. Отработанная кислота выводится из нижней части сепаратора через U-образную трубку таким образом, чтобы перелив кислоты был на 30 см ниже перелива нитроглицерина. Перед началом работы сепаратор заполняют отработанной кислотой от предыдущей операции. Отработанная кислота после сепарации в сепараторе такого типа обычно содержит 0,1—0,3% эмульгированного нитроглицерина и имеет примерно следующий состав: 12% HNO_3, 72% H_2SO_4, 14% H_2O, около 2% растворенного нитроглицерина и около 0,3% нитроглицерина в виде эмульсии.

Нитроглицерин, поступающий из сепаратора, прозрачен, однако в нем растворено до 7% HNO_3, а также 0,5% H_2SO_4, 0,1% H_2O, 1,5% динитроглицерина. Основная масса кислоты отмывается от кислого продукта очень легко, остатки же кислоты можно отмыть только в результате интенсивного перемешивания нитроглицерина с промывной водой или с содовым раствором в течение длительного времени

Промывку кислого нитроглицерина производят в промывных колоннах, состоящих из 25 стеклянных царг, между которыми зажаты листы перфорированной нержавеющей стали. В нижнюю часть колонны подают кислый нитроглицерин, промывную воду и сжатый воздух. Нитроглицерин в виде эмульсии поднимается вверх и поступает в сепаратор, откуда идет в следующую колонну. Всего в системе 4—5 промывных колонн и столько же сепараторов. В первых двух колоннах промывку ведут горячей водой, в третьей — слабым раствором соды, в четвертой и пятой — снова водой. Коэффициент распределения азотной кислоты между нитроглицерином и водой таков, что, применяя равный объем воды, можно получить нитроглицерин с содержанием менее 0,2% HNO_3 путем однократной промывки, если только применить хорошее смешение и достаточную сепарацию. При этих условиях оставшаяся кислота удаляется лишь однократной промывкой слабым раствором соды.

Описана двухкратная промывка нитроглицерина, при которой значительно сокращаются потери продукта и уменьшается продолжительность сепарации [89] Двухстадийная промывка осуществляется в стеклянных колоннах, на дне которых имеется

перфорированная перегородка. Промывная жидкость перегоняется форсункой через перегородку и вместе со сжатым воздухом, который эмульгирует в промывной жидкости нитроглицерин, поднимается к верху колонны и переливается через верхний патрубок в сепаратор. В первой колонне нитроглицерин промывают водой, во второй 2,5% раствором соды, нагретым до 40 °С.

При этом способе промывки потери нитроглицерина составляют 0,22%, в то время как при промывке в трех колоннах — 0,31%, а в пяти колоннах — 0,49%.

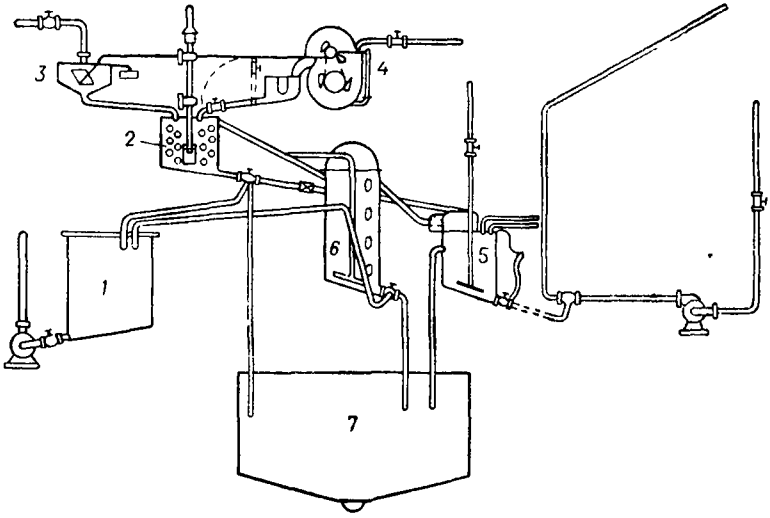


Рис. 127. Схема непрерывного нитрования глицерина:
1 — приемник отработанной кислоты; *2* — нитратор; *3* — дозатор кислотной смеси; *4* — дозатор глицерина; *5* — промывной чан, *6* — сепаратор; *7* — аварийный чан.

В Германии нитроглицерин промывали в трех колоннах противоточным методом [85]. Это позволило еще больше повысить выход нитроглицерина за счет снижения количества промывной жидкости, уносящей после промывки часть продукта. По противоточному методу одна порция раствора используется во всех трех колоннах. Промывку проводили холодной водой (15 °С) и 3—5% раствором соды.

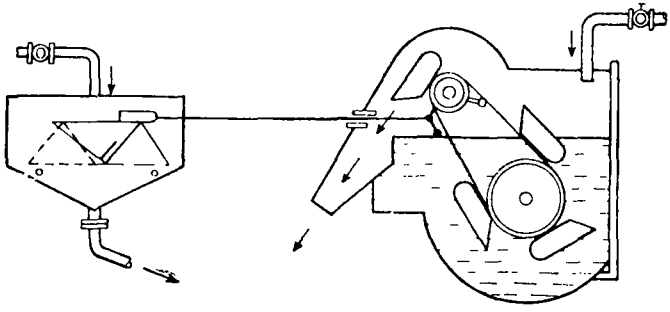
Рачинским [16, 36] разработана схема непрерывного нитрования глицерина (рис. 127). Нитрующая кислота и глицерин в заданных количествах автоматически подаются в нитратор. Подача кислоты осуществляется синхронно с подачей глицерина.

В этой схеме применяются дозаторы оригинальной конструкции (рис. 128). Кислота через ротаметр поступает в дозатор *3* (рис. 127), внутри которого на валу закреплен эксцентричный ковш. При заполнении до определенного объема ковш переворачивается и кислота поступает в нитратор. Ковш соединен тягой с механическим

счетчиком для учета подачи кислоты, а также специальной тягой с дозатором глицерина *4*, который также работает автоматически.

Дозатор для глицерина представляет собой сосуд с постоянным уровнем жидкости, внутри которого медленно вращается диск с укрепленными ковшами специального устройства. Ковши захватывают постоянный объем жидкости, поднимаются и сливают эту жидкость через трубу в нитратор. Достоинством этого дозатора является независимость точности его работы от температуры окружающей среды, что очень важно, так как вязкость глицерина сильно меняется с изменением температуры.

Глицерин, подогретый до 40 °С, поступает в дозатор *4*, из которого равномерными порциями синхронно с кислотой поступает в



а *б*

Рис. 128. Дозаторы Рачинского для кислоты (*а*) и глицерина (*б*).

нитратор *2*. Из нитратора реакционная масса направляется в сепаратор *6*, откуда нитроглицерин стекает в промывной чан *5* для стабилизации, а отработанная кислота — в приемный бак *1* и далее на денитрацию. После стабилизации нитроглицерин водным инжектором перекачивается в соседнее здание на пороховое производство. Отработанная кислота перекачивается центробежным насосом сразу на денитрацию без предварительной стабилизации.

В 1935 г. Биацци [17] взял патент на непрерывный способ получения нитроглицерина, который благодаря более совершенной конструкции аппарата в настоящее время стал основным во многих странах [17, 42, 85] Первые установки по этому методу были пущены в Канаде [81] и США [90], а затем и других странах [91, 92]. Эта компактная установка из полированной нержавеющей стали имеет производительность 1000 кг/ч и может быть оборудована телеуправлением.

Нитратор [17, 85] представляет собой цилиндрический сосуд со сферическим днищем и крышкой (рис. 129). Он снабжен турбомешалкой, обеспечивающей интенсивное перемешивание и циркуляцию нитромассы [93] Исходные продукты вводятся сверху, всасываются в середину турбинки и перемешанные отбрасываются к

стенкам аппарата Вытекающая из турбинки жидкость получает круговое и спиралеобразное движение, выделяющееся при реакции тепло отводится змеевиками, заполняющими весь аппарат.

Сепаратор (рис. 130) представляет собой невысокий круглый резервуар с конической верхней и нижней частью. В верхней части находится смотровое стекло. Эмульсия нитроглицерина и отработанной кислоты входит в верхнюю часть боковой стенки сепаратора в тангенциальном направлении и находится все время во вращательном движении (скорость 2—3 см/сек). Вследствие кругового движения эмульсии создается своеобразное центрифугирование. Капли нитроглицерина сливаются в крупные и происходит быстрое разделение эмульсии. Легкое движение жидкости также препятствует местному разогреву. Полное разделение нитроглицерина и отработанной кислоты при производительности установки 700 кг/ч

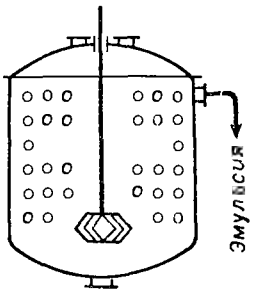


Рис. 129. Нитратор Биацци.

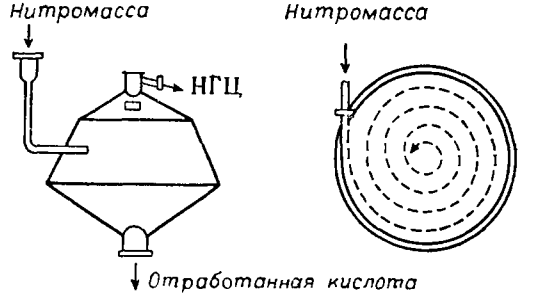


Рис. 130. Сепаратор Биацци.

происходит за 13 мин Основная же часть нитроглицерина отделяется за 3 мин. Для установки производительностью в 700 кг/ч достаточен объем сепаратора 240 л

Отделившийся нитроглицерин виден в верхней части смотрового стекла. Уровень нитроглицерина регулируется специальным приспособлением для слива отработанной кислоты. Отработанная кислота поступает во второй сепаратор для дополнительного отделения нитроглицерина и затем уже направляется на денитрацию после предварительного разбавления водой в количестве 2—3% и отстоя в резервуаре.

На рис 131 показана схема установки Биацци. В нитратор *1* подают глицерин и нитросмесь из резервуаров *2* и *3*, находящихся под постоянным давлением 2 кгс/см^2. Температура кислоты 5—10 °С, глицерина 15 °С. Количество поступающих компонентов контролируется дозаторами *4*. Температуру в нитраторе (25 °С) поддерживают с помощью охлаждающего рассола или фреона [93, 94] подаваемого в змеевик Кислотная смесь содержит 50% H_2SO_4 и 50% HNO_3, модуль ванны 1 : 5.

Из нитратора *1* нитромасса перетекает в первый сепаратор *5* из которого отработанная кислота через дополнительную сепара-

ционную коробку *6* идет во второй сепаратор *7* и оттуда на отстой (перед отстоем отработанную кислоту в резервуаре *8* разбавляют водой в количестве 3% к общей массе).

Из первого сепаратора *5* нитроглицерин поступает в предварительный промывной аппарат *9*, где смешивается с холодной водой, а затем в сепаратор *10*. Из сепаратора *10* нитроглицерин направляется в промывные аппараты *11*, а вода — еще раз на сепарацию в сепаратор *12*. В промывных аппаратах *11* нитроглицерин промывают 5% раствором соды при 30 °С, и получающаяся там эмульсия

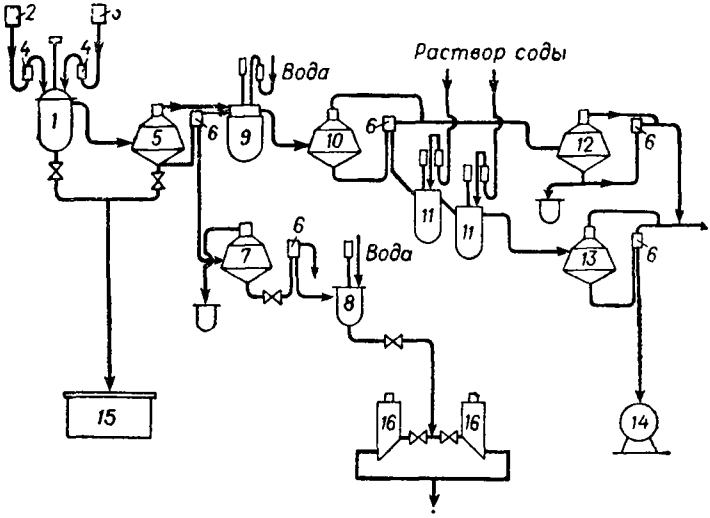


Рис. 131. Схема установки Биацци:

1 — нитратор; *2*, *3* — емкости для нитросмеси и глицерина; *4* — дозаторы, *5*, *7*, *10*, *12*, *13* — сепаратор, *6* — дополнительные сепараторы, *8* — разбавитель; *9*, *11* — промывной аппарат *14* — приемник нитроглицерина, *15* — аварийный чан; *16* — отстойные сосуды.

идет в сепаратор *13*, из которого нитроглицерин поступает в приемник *14* и направляется к потребителю.

В нитраторах и сепараторах установлены контактные термометры, которые при 30 °С включают сигнал, а при 33 °С спускают всю массу в аварийный чан *15*, наполненный концентрированной серной кислотой, где нитроглицерин достаточно быстро омыляется.

Промывная система установки Биацци является слабым местом. Если случайно прекратится приток воды в резервуары, то они наполняются нитроглицерином, который может сдетонировать при перемешивании механической мешалкой. Предложено промывку проводить в системе последовательно расположенных эмульгаторов и сепараторов типа гидроциклона [95]

Большинство современных установок по получению нитроглицерина работают по методу Биацци с полным дистанционным автоматическим контролем и управлением со специального пульта,

расположенного за обваловкой Установки непрерывного действия располагают в просторном здании легкой конструкции, окруженном земляным валом Пульт управления встроен в земляной вал с внешней стороны

Изучение скоростей реакции этерификации привело к дальнейшему прогрессу в производстве нитроглицерина. Шведская фирма «Нитроглицерин актиболагет» разработала принципиально новый метод получения нитроглицерина, предложенный Нильсеном и Бруннбергом [18, 96] По этому методу этерификация глицерина проводится в инжекторе, а разделение эмульсии — в центрифуге.

Американскими авторами предложено этерификацию глицерина проводить на вращающемся диске [97] или в трубчатом реакторе с противоточной подачей глицерина и нитрующей смеси [98]. В Чехословакии разработана конструкция центрифуги для разделения эмульсии нитроглицерина и отработанной кислоты [99]

Осуществление нитрования в инжекторе оказалось возможным лишь благодаря большой скорости процесса и быстрому отводу выделяющегося при этом тепла. Высокая скорость реакции, которая протекает за 0,5—1 с, достигается в результате хорошего диспергирования и проведения процесса при более высокой температуре (до 40—50 °С), чем принято обычно (20 °С). Безопасность нитрования при повышенной температуре гарантируется кратковременным контактом реагентов и малым количеством продукта реакции, который необходимо немедленно охладить и отсепарировать. Тепло отводится отработанной кислотой, которую предварительно смешивают с концентрированной нитросмесью и охлаждают до —5 °С ÷ ÷ 20 °С [96].

В 1966 г. в Швеции на заводе в Гитторпе было начато производство нитроглицерина по этому способу, а в 1968 г. пущен еще один такой же завод, но значительно большей мощности и полностью автоматизированный с дистанционным управлением [13] Нитроглицерин на этом заводе перерабатывают в пластичный динамит. Для этерификации используют отработанную кислоту, смешанную с кислотной смесью в отношении 1,6—1,75 В инжекторе поддерживают температуру 45—50 °С путем подачи охлажденной до 0 °С смешанной кислоты, количество которой может быть изменено за счет увеличения или уменьшения содержания отработанной кислоты в смеси Эмульсия нитроглицерина в отработанной кислоте, выходящая из инжектора, сразу же попадает в холодильник, где охлаждается до 15 °С, и затем поступает на разделение в центрифугу. Безопасность работы центрифуги обеспечивается наличием в ней специальной камеры, в которой отделившийся от кислоты нитроглицерин смешивается с водой.

При производительности 1360 кг/ч готового продукта количество свободного нитроглицерина в любом из производственных зданий, кроме зданий хранилищ, составляет только 6,8 кг

На рис 132 приведена схема инжекторного метода получения нитроглицерина на заводе в Гитторпе. Нитрование начинают вклю-

чением электромагнита *5*, который закрывает подачу сжатого воздуха в инжектор *6*. Смесь кислот проходит через ротаметр *20*, а клапан *8* регулирует подачу воздуха в инжектор таким образом, чтобы разрежение, создаваемое его струей в инжекторе, по показаниям вакуумметра *10* составляло около 30 мм рт. ст. Глицерин или глицерин-гликолевая смесь проходят в инжектор через ротаметр *19* и бак *21*. В инжекторе поддерживается температура 40—45 °С. Уже через 2 мин после пуска системы через смотровое стекло можно

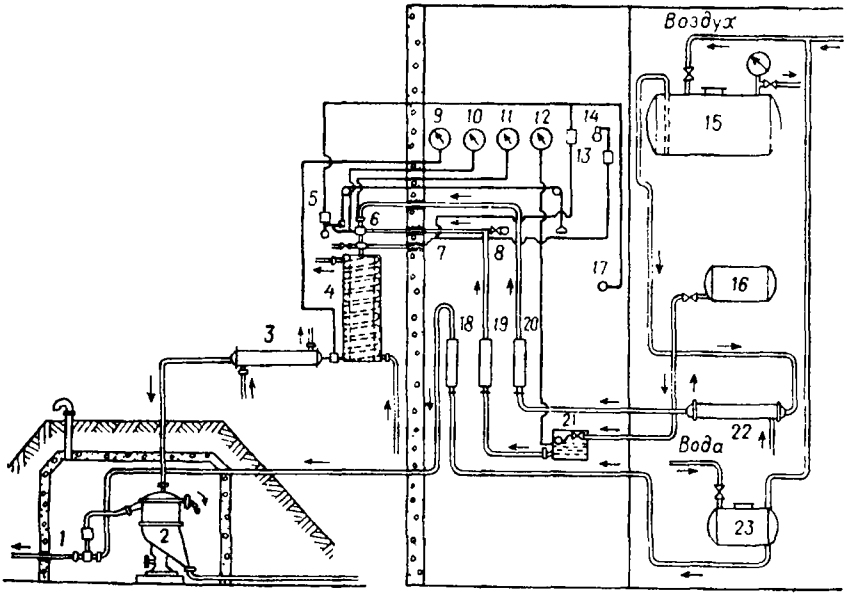


Рис. 132. Схема получения нитроглицерина:

1—инжектор для подачи водной эмульсии нитроглицерина, *2*—сепаратор; *3, 22*—кожухотрубный теплообменник; *4*—холодильник, *5*—электромагнит *6*—инжектор-нитратор; *7*—стеклянный термометр; *8*—игольчатый клапан для впуска воздуха в инжектор; *9, 11, 12*—термометр, *10*—вакуумметр, *13*—электромагнитное реле; *14*—сигнальный колокол, *15*—хранилище кислотной смеси, *16*—хранилище глицерина; *17*—выключатель, *18*—ротаметр для воды; *19*—ротаметр для глицерина, *20*—ротаметр для кислоты, *21*—засасывающий бак с постоянным уровнем для глицерина *23*—хранилище воды.

увидеть начавшийся слив нитроглицерина из центрифуги. При остановке системы цикл прерывают электромагнитом *5* так, чтобы сжатый воздух, поданный в инжектор, вытеснил глицерин из трубы и ротаметра в бак *21*. Смешанную кислоту подают в течение 1 мин, чтобы заполнить трубы и охладить систему.

Центрифугу останавливают через 10 мин, ее содержимое автоматически направляется в специальный сепарационный сосуд. Эмульгированный в воде нитроглицерин отделяется и передается на промывку с помощью инжектора *1*. Центрифуга после промывки отработанной кислотой готова для возобновления работы. Отработанная кислота идет на отстаивание в течение нескольких суток,

а затем на денитрацию. Часть отработанной кислоты после суточного отстаивания возвращают в цикл для разбавления нитрующей смеси Нитроглицерин после сепарации поступает в здание промывки.

Промывку нитроглицерина производят в трех промывных колоннах непрерывного действия (рис. 133). Соотношение промывной жидкости и нитроглицерина 1 : 1. Первую промывку ведут водой при 25 °С, вторую — 0,5% раствором щелочи при 23 °С, третью — вновь водой при 25 °С. Общее время пребывания нитроглицерина в

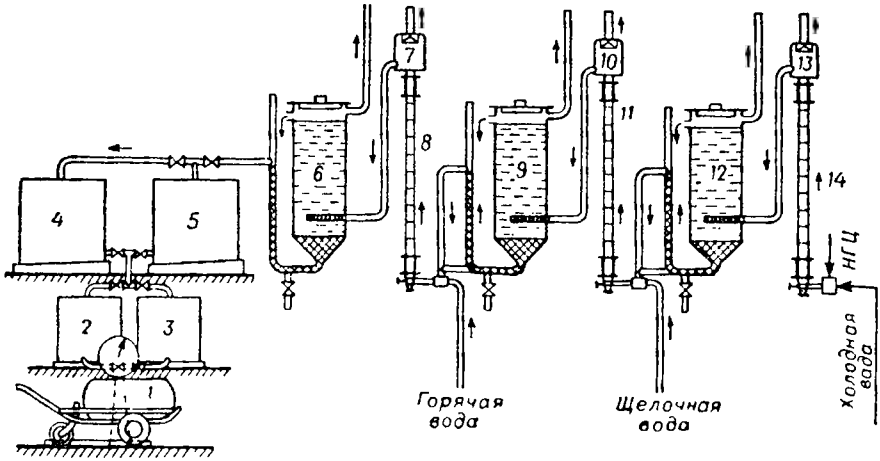


Рис. 133. Схема промывки нитроглицерина:

1 — нитроглицериновый вагон на балансе, *2, 3* — хранилище с охлаждающими змеевиками, *4, 5* — хранилище промытых компонентов, *6* — сепаратор, *7, 10, 13* — воздушный сепаратор, *8, 11, 14* — промывная колонна *9* — сепаратор щелочной воды, *12* — сепаратор кислой воды

помещении около 20 мин. При промывке добавляют небольшое количество анилина, что ускоряет удаление кислоты из нитроглицерина, однако вызывает некоторую маскировку стойкости, которая исчезает приблизительно через неделю.

На рис. 134 показан пульт управления установки получения нитроглицерина инжекторным методом.

Передача нитроглицерина из одного здания в другое обычно осуществляется самотеком по трубопроводам. Для предотвращения передачи детонации по трубопроводу в другой корпус ставят прерыватели детонации. Конструкция таких прерывателей детонации описана в книге Наума [50]. Они представляют собой сосуды, заполненные водой, в которых струя нитроглицерина прерывается слоем воды. Однако такой способ не полностью гарантирует обрыв детонации. Эмульсии, содержащие 1,5 объема воды на 1 объем нитроглицерина, легко детонируют [100].

Предложено передачу водной эмульсии нитроглицерина чередовать с передачей воды, создавая таким образом водные затворы для детонационной волны [101, 102]. Водные затворы образуются в результате попеременного инжектиро-

вания в трубопровод определенных порций эмульсии нитроглицерин — вода или чистой воды, засасываемых инжектором из специальных емкостей с автоматической регулировкой через пневмозадвижки и соленоидные клапаны В Швеции на новом заводе в Гитторпе нитроглицерин, предназначаемый для приготовления пластичных взрывчатых смесей, транспортируют в смеси с динитротолуолом; добавка последнего как бы флегматизирует нитроглицерин, который становится

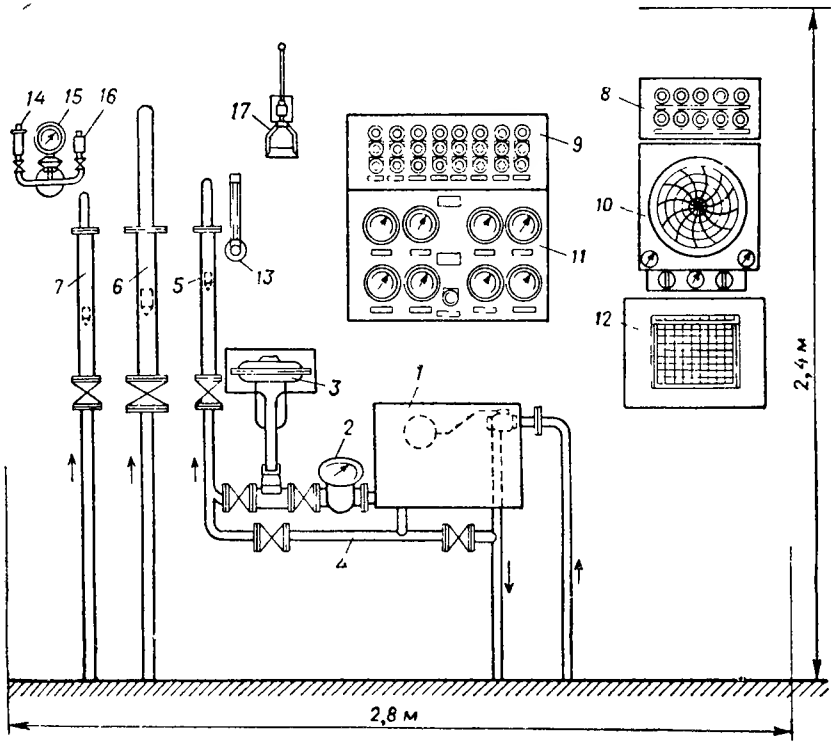


Рис. 134. Пульт управления установки получения нитроглицерина инжекторным методом.

1 — глицериновый сосуд, *2* — счетчик глицерина, *3* — клапан, регулирующий температуру, *4* — патрубок для ручного спуска; *5* — указатель течения глицерина; *6* — указатель течения кислоты, *7* — указатель течения промывной воды; *8* — сигнальная лампа; *9* — щит выключения, *10* — контрольный самописец температуры, *11* — щит приборов; *12* — самописец температуры, *13* — термометр нитратора; *14* — вакуумный вентиль, *15* — вакуумметр *16* — воздушный фильтр; *17* — прерыватель нитрования (аварийный)

менее опасным в обращении [13] На значительные расстояния нитроглицерин транспортируют в смеси с ацетоном (70 30) или другим растворителем, после чего его отделяют от ацетона разбавлением смеси водой [70, 72] При перевозке необходимо исключить возможность воспламенения растворителя [103]

Предложена установка непрерывного действия для получения нитроглицерина, состоящая из трех сборников, соединенных последовательно U-образными трубками, создающими гидравлический затвор [104]

Важными для нитроглицеринового производства являются вопросы денитрации отработанной кислоты и извлечения нитроглицерина из промывной воды.

Денитрация отработанной кислоты с последующим концентрированием серной кислоты в общих чертах сходна с денитрацией отработанных кислот, получаемых при производстве ароматических нитросоединений. Особенностью нитроглицеринового производства является наличие в отработанной кислоте нитроглицерина и значительного количества азотной кислоты (2,6 и 10% соответственно) Присутствие нитроглицерина резко повышает опасность денитрации, поэтому отработанную кислоту перед этим процессом подвергают длительному отстаиванию.

Содержание растворенного в отработанной кислоте нитроглицерина можно снизить путем экстракции его растворителями, например ароматическими нитросоединениями, и использовать полученный раствор для производства промышленных ВВ [105] Берковик [106] предлагает снижать растворимость нитроглицерина добавлением в отработанную кислоту 3 5% воды

Отстаивания можно избежать, если перед денитрацией пропустить отработанную кислоту через церторколонну (см. стр 627) Отработанная кислота, прошедшая через церторколонну, одновременно освобождается и от основной части содержащейся в ней азотной кислоты [107]

Нитроглицерин, растворенный в промывной воде, обычно не извлекают. Из промывной воды улавливают в специальных отстойниках лишь нитроглицерин, находящийся в виде эмульсии

В одном из английских патентов [108] предложено обрабатывать промывные воды, содержащие нитроглицерин, мононитротолуолом который экстрагирует нитроглицерин Мононитротолуол, содержащий нитроглицерин, рекомендуется использовать как составную часть взрывчатых веществ

Непрерывное производство нитроглицерина значительно менее опасно, чем периодическое, прежде всего меньшей загрузкой взрывчатого вещества в каждом из аппаратов технологической схемы, а также возможностью дистанционного автоматического контроля и управления [109]. Этому принципу отвечают все современные установки по производству нитроглицерина [110] Так, на заводе в Гитторпе, выпускающем пластичный динамит, контроль и управление производства осуществляется с помощью телекамер из специального помещения (убежища), расположенного в центре завода Персонал входит в производственные отделения лишь после остановки процесса для чистки машинного комплекса [13] Здания размещены на широких бетонных плитах, которые лежат на слое песка толщиной 50 см, амортизирующем вибрацию Стены сделаны из отливных плит армированного бетона. Каждая комната имеет отдельный потолок на деревянных балках. Потолок состоит из двойного слоя клееной фанеры, покрытой картоном. Сверху на потолок положен мешок с песком и затем обычная деревянная крыша, покрытая кровельным толем. Каждое строение со всех сторон окружено толстым земляным валом. Проходы между строениями выполнены из дерева со стенками, покрытыми пластиком. Проходы не прямолинейны, а изгибаются под прямым углом. Благодаря этому человек защищен на случай, если произойдет взрыв в одном

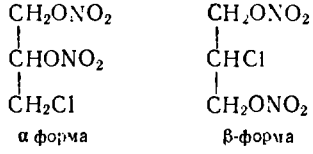
помещении. При такой системе взрыв не может распространиться на другое помещение. Вокруг помещений установлена система молниеотводов Во время грозы все работы на заводе прекращаются и персонал уходит в убежище.

ДРУГИЕ ВЗРЫВЧАТЫЕ ЭФИРЫ ГЛИЦЕРИНА

Практическое значение в качестве основы незамерзающих динамитов имеют монохлоргидриндинитрат и диглицеринтетранитрат. Монохлоргидриндинитрат до второй мировой войны применялся в Германии, а диглицеринтетранитрат — в США. Диглицеринтетранитрат использовался также как нелетучий растворитель в порохах.

Монохлоргидриндинитрат

Монохлоргидриндинитрат [50] является сложным эфиром хлоргидрина и азотной кислоты, имеет два изомера:



α форма β-форма

В техническом продукте преобладает α-изомер. Монохлоргидриндинитрат представляет собой прозрачное бесцветное масло, менее вязкое, чем нитроглицерин, со слабоароматическим запахом и плотностью 1,54 при 15 °С. Технический продукт окрашен в желтовато-коричневый цвет. Температура затвердевания α-изомера 5 °С, β-изомера 16,2 °С. Продукт способен сильно переохлаждаться, не кристаллизуясь, и может в течение долгого времени находиться в переохлажденном состоянии при —20 °С. Температура затвердевания технического продукта непостоянна. Монохлоргидриндинитрат не гигроскопичен, летучесть его несколько выше, чем у нитроглицерина Он хорошо растворяется в метиловом и этиловом спиртах, этиловом эфире, ацетоне, уксусноэтиловом эфире, ледяной уксусной кислоте, хлороформе, бензоле и др. Малорастворим в воде (0,23% при 15 °С), сероуглероде и бензоле.

Монохлоргидриндинитрат в любых отношениях смешивается с нитроглицерином, и его смесь с 25% нитроглицерина практически не замерзает при —20 °С.

Чистый монохлоргидриндинитрат сравнительно слабо желатинирует коллоксилин, в смеси же с нитроглицерином желатинирующая способность его высока.

В химическом отношении монохлоргидриндинитрат ведет себя как сложный эфир азотной кислоты и одновременно как

хлорзамещенное. Он имеет отрицательный кислородный баланс и кроме неполных продуктов взрыва CO и H_2 выделяет ядовитый хлористый водород, что является недостатком его как взрывчатого вещества.

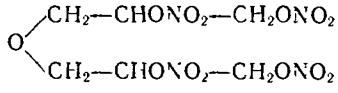
Монохлоргидриндинитрат значительно менее чувствителен к удару, чем нитроглицерин. Теплота его взрывчатого разложения 1140 ккал/кг, что на 23% ниже, чем у нитроглицерина

Впервые монохлоргидриндинитрат был получен в 1870 г. [111], в 1886 г. были изучены его взрывчатые свойства [112] и он был рекомендован как взрывчатое вещество для приготовления динамитов [113, 114].

В промышленности монохлоргидриндинитрат получают в той же аппаратуре и практически по той же технологии, что и нитроглицерин. Производство его по сравнению с производством нитроглицерина менее опасно, так как при этерификации выделяется меньшее количество тепла. Сепарация идет также быстрее, благодаря меньшей плотности нитропродукта (1,54 вместо 1,60).

Диглицеринтетранитрат

Диглицеринтетранитрат является сложным эфиром азотной кислоты и простого эфира — диглицерина:



Впервые был получен в 1861 г. Лорсеном [72].

Диглицеринтетранитрат представляет собой густое масло, негигроскопичное, нерастворимое в воде, легкорастворимое в этиловом спирте, этиловом эфире и других органических растворителях. Он не кристаллизуется даже при сильном охлаждении. Желатинирующая способность его незначительна, смесь же с нитроглицерином желатинирует коллоксилин.

Как взрывчатое вещество диглицеринтетранитрат слабее нитроглицерина. Теплота взрывчатого разложения его равна 1370 ккал/кг. Чувствительность к механическим воздействиям несколько ниже, чем у нитроглицерина. Получают диглицеринтетранитрат этерификацией диглицерина серно-азотной кислотной смесью в той же аппаратуре и по той же технологии, что и нитроглицерин. Однако диглицерин перед дозировкой в нитратор приходится нагревать до 50—60 °С, чтобы снизить его вязкость, которая примерно в десять раз больше, чем у глицерина. Высокая вязкость исходного и конечного продуктов затрудняет этерификацию и создает особенно большие трудности при сепарации и стабилизации вследствие образования стойкой эмульсии. Для предотвращения этого стабилизацию ведут раствором поваренной соли.

Выход продукта составляет 80% от теоретического.

ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬДИНИТРАТ И ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬДИНИТРАТ

Этиленгликольдинитрат и особенно диэтиленгликольдинитрат широко применялись во вторую мировую войну как заменители нитроглицерина в динамитах и порохах.

Еще в первую мировую войну были начаты работы по изысканию заменителей глицерина, так как его производство основывалось главным образом на использовании пищевых продуктов Наиболее плодотворным в этом отношении оказалось применение для производства эфиров азотной кислоты вместо глицерина этиленгликоля, который получается синтетическим путем из этилена или из гидролизного спирта.

В настоящее время этиленгликоль получают преимущественно методом гидратации окиси этилена

$$\underset{\diagdown\ \ \diagup}{CH_2—CH_2}\ O + H_2O \longrightarrow HOCH_2—CH_2OH$$

В зависимости от соотношения реагентов получают также ди- и триэтиленгликоли Процесс проводят в нейтральной среде под давлением 10—12 кгс/см^2 при 160—180 °С в непрерывно действующем автоклаве, который представляет собой стальную колонну высотой 10 м и диаметром 1 м Раствор, выходящий из автоклава, упаривают в двух- или трехкорпусном выпарном агрегате и дистиллируют в вакууме

Несмотря на хорошие желатинирующие свойства и большую мощность, этиленгликольдинитрат не применяется для изготовления порохов вследствие его большой летучести. Он нашел применение только в динамитах. Напротив, диэтиленгликольдинитрат (сырьем для которого является синтетический продукт диэтиленгликоль, получающийся из окиси этилена) как растворитель нитроцеллюлозы оказался даже лучше нитроглицерина. Он легче пластифицирует нитроцеллюлозу, пороха на его основе более пластичны, а стойкость их выше, чем у нитроглицериновых порохов. Вместе с тем производство пороха на основе диэтиленгликоля менее опасно, чем производство пороха на основе нитроглицерина [85].

Во время второй мировой войны в Германии для производства пороха, обладающего якобы наименьшей зависимостью скорости горения от температуры, применялся триэтиленгликольдинитрат — сложный эфир азотной кислоты и триэтиленгликоля.

Этиленгликольдинитрат

Этиленгликольдинитрат (нитрогликоль) является сложным эфиром азотной кислоты и этиленгликоля:

$$\begin{array}{l} CH_2ONO_2 \\ | \\ CH_2ONO_2 \end{array}$$

Впервые был получен Генри в 1870 г. [115, 116] и применяется только как компонент в незамерзающих динамитах.

Нитрогликоль представляет собой прозрачную достаточно подвижную жидкость с плотностью $\rho_{20}^{20} = 1{,}4890$ [72]. Вязкость его значительно меньше, чем у нитроглицерина, а при 20 °С составляет 4,21 сП [72]. Температура затвердевания равна —21,7 °С. Показатель преломления $n_D^{15} = 1{,}4491$. Физические свойства этиленгликольдинитрата подробно описаны в работах [117, 118].

Перегонка нитрогликоля при нормальном давлении сопровождается разложением. С водяным паром он перегоняется легче, чем нитроглицерин.

Давление паров нитрогликоля высоко [36, 119, 120]:

Температура, °С	0	20	22	40	60	80	100
Давление паров, мм рт ст.	0,0044	0 038	0,056	0,26	1,3	5,9	22,0

Летучесть нитрогликоля значительно больше, чем у нитроглицерина.

Нитрогликоль мало гигроскопичен, хорошо растворим в этиловом и метиловом спиртах, этиловом эфире, хлороформе, ацетоне, бензоле, нитробензоле, толуоле и труднорастворим в четыреххлористом углероде. В 100 г воды при 25 °С растворяется 0,52 г нитрогликоля, при 60 °С — 0,85 г [72]. Как видно из приведенных данных, растворимость нитрогликоля в воде значительная, и с этим нужно считаться при промывке.

Нитрогликоль легко желатинирует коллоксилин уже при обычной температуре.

По химическим свойствам и физиологическому действию нитрогликоль аналогичен нитроглицерину. Вследствие высокой летучести его необходимо строго соблюдать правила техники безопасности. Термическая стойкость нитрогликоля выше, чем нитроглицерина; энергия активации термического разложения 35,7 ккал/моль [119]. Теплота образования нитрогликоля 67,7 ккал/моль.

Нитрогликоль имеет нулевой кислородный баланс и по величине потенциальной энергии превосходит нитроглицерин примерно на 7%. Теплота взрывчатого разложения нитрогликоля 1655 ккал/кг [72], объем газообразных продуктов взрыва 737 л/кг, расширение в бомбе Трауцля 650 мл. Скорость детонации жидкого нитрогликоля в 35-миллиметровой железной трубе составляет 8300 м/сек [120].

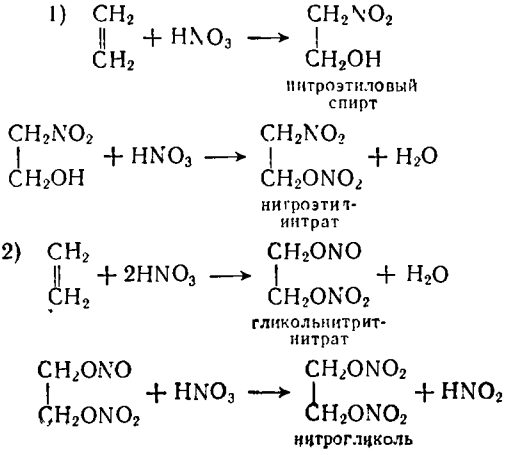
Нитрогликоль значительно менее чувствителен к удару, чем нитроглицерин. Он детонирует при падении груза 2 кгс с высоты 20—25 см, а нитроглицерин — при падении этого груза с высоты 4—5 см. Вместе с тем чувствительность к детонации у нитрогликоля значительно выше, чем у нитроглицерина. При соприкосновении с пламенем он загорается и горит с шипением, в случае местного перегрева может произойти взрыв, однако склонность к взрыву меньше, чем у нитроглицерина

Нитрогликоль получают этерификацией этиленгликоля.

Этиленгликоль (гликоль) представляет собой глицеринообразную жидкость, сладкую на вкус, кипящую при 197 °С. При низкой температуре она переходит в твердое состояние, плавится при −11,5 °С, плотность $\rho_{40}^{20} = 1{,}109$, показатель преломления $n_D^{20} = 1{,}1273$. Гликоль смешивается во всех отношениях с водой и спиртом. В этиловом эфире растворимость составляет 1%. Предъявляемые к гликолю требования сходны с требованиями к нитроглицерину.

Этерификацию этиленгликоля и дальнейшую обработку полученного продукта проводят на таких же установках, что и для нитроглицерина, по весьма сходному технологическому режиму [121, 122] Кинетика этого процесса изучена в работе [123]. Вследствие низкой температуры замерзания нитрогликоля процесс этерификации можно вести при более низкой температуре, что сокращает потери продукта за счет улетучивания и растворения в отработанной кислоте. При промывании нитрогликоля рекомендуется избегать слишком высокой температуры промывной жидкости и применения большого объема ее, чтобы снизить возможные потери продукта в результате его летучести и сравнительно большой растворимости Склонность кислого нитрогликоля к разложению меньше, чем у кислого нитроглицерина, что уменьшает опасность его производства. Для приготовления незамерзающих динамитов используют смесь нитроглицерина с нитрогликолем (обычно 50 · 50), которую приготовляют путем нитрования смеси глицерина с гликолем.

Нитрогликоль может быть получен и непосредственным нитрованием этилена без перевода его в гликоль Реакция открыта Кекуле [124] и подробно исследована многими учеными [125—130] Нитрование ведут пропусканием этилена через серно азотную кислотную смесь при 50 °С в присутствии $AgNO_3$ в качестве катализатора При этом получают маслообразный продукт с плотностью 1,47, состоящий в основном из смеси нитрогликоля и нитроэтилового спирта Нитрогликоль отделяют от этой смеси перегонкой с острым паром [129] Схема реакции нитрования:



Обе реакции протекают одновременно и получается смесь из 40—50% нитрогликоля и 50—60% нитроэтилнитрата с общим выходом до 60—70% в расчете на этилен

Полученная смесь нитропродуктов является бризантным взрывчатым веществом и может применяться для приготовления динамитов

Лучшей кислотной смесью для нитрования является смесь состава 50% H_2SO_4, 45% HNO_3 и 5% H_2O Нитрование ведут при 20—25 °С Получение почти чистого стабильного нитрогликоля достигается обработкой масла аммиаком, растворяющим нестойкую составную часть масла Количество выделенного нитрогликоля составляет 25% в расчете на этилен

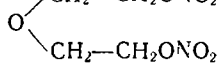
При взаимодействии окиси этилена с азотной кислотой и последующей этерификации серно-азотной кислотной смесью также можно получить нитрогликоль

$$CH_2{-}CH_2 + HNO_3 \longrightarrow CH_2OH{-}CHONO_2 \xrightarrow{HNO_3}$$

$$\longrightarrow CH_2ONO_2{-}CH_2ONO_2 + H_2O$$

Диэтиленгликольдинитрат

Диэтиленгликольдинитрат (дигликольдинитрат, динитродигликоль) является сложным эфиром азотной кислоты и простого эфира диэтиленгликоля:



Впервые он был описан Рипкенбахом в 1927 г. [72].

Начиная с 1933 г, в Германии проводились широкие исследования дигликольдинитрата с целью применения его для производства порохов, и к 1938—1939 гг. промышленность была практически полностью переведена на нитродигликолевые пороха. Нитрогликолевый порох вместо нитроглицеринового в настоящее время готовится также и в других странах

Основное достоинство диэтиленгликольдинитрата — возможность производства его из синтетического сырья. Применение его для производства некоторых сортов пороха вместо нитроглицерина имеет ряд других преимуществ. Лучшая пластифицирующая способность диэтиленгликольдинитрата позволяет вводить его в порох в меньших количествах. Так, в Германии был разработан порох КОД, содержащий только 15% диэтиленгликольдинитрата.

Пороховая масса на основе диэтиленгликольдинитрата легче обрабатывается на вальцах, более пластична, вальцевание ее идет с меньшим количеством вспышек. Применение такой пороховой массы допускает введение больших количеств непластифицирующих кристаллических веществ (например, нитрогуанидина).

Диэтиленгликольдинитрат позволяет легче получать «холодные» пороха, что увеличивает срок службы орудия. Необходимо отметить, однако, значительно меньшую мощность такого пороха по сравнению с нитроглицериновым.

Диэтиленгликольдинитрат представляет собой бесцветную жидкость с плотностью $\rho_{15}^{20} = 1{,}385$ [72] Существует две формы диэтиленгликольдинитрата: стабильная — с температурой затвердевания 2 °С и лабильная — с температурой затвердевания —10,9 °С. Показатель преломления $n_D^{20} = 1{,}4517$.

Давление паров диэтиленгликольдинитрата при 20 и 60 °С составляет 0,0036 и 0,130 мм рт. ст. соответственно. Таким образом, летучесть его в два раза больше, чем у нитроглицерина, и в четыре раза меньше, чем у нитрогликоля. Вязкость при 20 °С равна 8,1 сП.

Диэтиленгликольдинитрат хорошо растворим в нитроглицерине, этиленгликольдинитрате, этиловом эфире, метаноле, перастворим в этаноле, четыреххлористом углероде и сероуглероде Растворимость в 100 г воды при 25 и 60 °С составляет 0,40 и 0,46 г соответственно. Растворимость диэтиленгликольдинитрата в серно-азотных кислотных смесях показана на рис 135 [131, 132].

С 1,3,5-тринитробензолом (I) и 2,4,6-тринитротолуолом (II) диэтиленгликольдинитрат образует эвтектические смеси [133] следующего состава:

	I	II
Стабильная форма диэтиленгликольдинитрата		
содержание второго компонента, %	8,0	17,0
температура затвердевания, °С	—13,2	—15,5
Лабильная форма диэтиленгликольдинитрата		
содержание второго компонента, %	11,5	20,5
температура затвердевания, °С	—1,4	—3,0

Диэтиленгликольдинитрат хорошо пластифицирует нитроцеллюлозу (значительно лучше, чем нитроглицерин, но несколько хуже, чем нитрогликоль).

Химические свойства дигликольдинитрата аналогичны свойствам нитроглицерина. Однако гидролиз его в кислой или щелочной среде протекает медленнее, чем гидролиз нитроглицерина (рис 136) [131]. С другой стороны, диэтиленгликольдинитрат значительно легче разлагается отработанной кислотой.

Взрывчатые характеристики его ниже, чем у нитроглицерина. Теплота взрывчатого разложения 948 ккал/кг, температура вспышки 210—215 °С, объем газообразных продуктов взрыва 919 л/кг, расширение в бомбе Трауцля 425 мл Чувствительность к удару низкая и соответствует высоте падения груза 2 кгс 175—180 см [50]

Диэтиленгликольдинитрат получают этерификацией диэтиленгликоля серно-азотной кислотной смесью на установках той же конструкции, что применяются в производстве нитроглицерина [36], но технологический процесс имеет некоторые особенности Более жесткие требования предъявляются к исходному сырью, в частности к диэтиленгликолю. Последний, так же как и глицерин,

помимо обычных испытаний, резко ограничивающих содержание в нем примесей, подвергается пробной этерификации.

В Германии во время второй мировой войны на большинстве заводов диэтиленгликольдинитрат получали по методу Нобеля (так же, как и нитроглицерин) и лишь на некоторых заводах — на установках непрерывного действия по способу Майснера. На этерификацию диэтиленгликоля использовали кислотную смесь состава: 33—35% HNO_3, 64—65% H_2SO_4 и 0—2% H_2O. Процесс отличается некоторыми особенностями. В змеевики нитратора подается охлаждающий рассол с температурой —15 °С и процесс ведется при 15—20 °С, а по окончании масса охлаждается до 10 °С. Сепаратор снабжен змеевиками для охлаждения реакционной

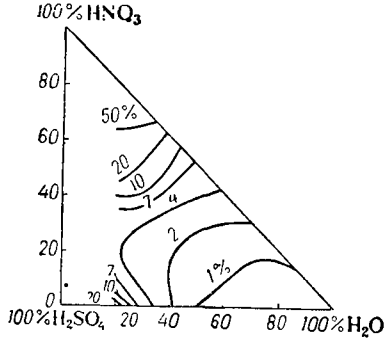


Рис. 135. Растворимость диэтиленгликольдинитрата в смеси кислот.

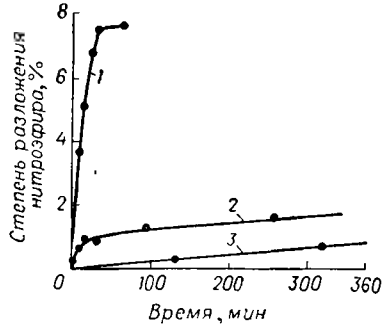


Рис. 136. Скорость денитрации нитроглицерина (*1*), нитрогликоля (*2*) и динитродигликоля (*3*) серно-азотной кислотной смесью состава 7,5—10,5% HNO_3 и 0,5—1,1% H_2O.

массы на случай подъема температуры выше 10 °С. В отработанной кислоте содержится в растворенном виде 4—6% диэтиленгликольдинитрата, склонного к разложению. На некоторых заводах к концу сепарации для ускорения процесса добавляют тальк.

Охлаждение поддерживают также и в чане предварительной промывки, так как отделенный от отработанной кислоты продукт содержит в растворенном виде значительное количество азотной кислоты. В остальном процесс полностью идентичен производству нитроглицерина.

Отработанная кислота имеет примерно следующий состав: 60% H_2SO_4, 10—11% HNO_3, 23—25% H_2O и 3—4% диэтиленгликольдинитрата. Вследствие более легкой окисляемости диэтиленгликольдинитрата, а также высокого содержания его в отработанной кислоте последняя менее стабильна и длительный отстой ее, как это имеет место в производстве нитроглицерина, недопустим. Поэтому отработанную кислоту сразу же направляют на стабилизацию и затем — на денитрацию.

Стабилизация отработанной кислоты производится в церштор-колонне по схеме, изображенной на рис. 137. Отработанная кислота поступает в сборник *1*, откуда через мерник *2* передается в первый сосуд церштор-колонны *3*, состоящей из пяти сосудов *3—7*. Внутренняя часть сосудов выполнена из термосилида, а обогреваемая рубашка — из литой стали.

Кислая промывная вода с промывки идет в сборник *8*, где отделяется еще небольшое количество увлеченного нитропродукта. Из ловушки *8* промывная вода поступает в мерник *9* и затем в третий сосуд церштор-колонны *5*.

Перед началом работы церштор-колонну заполняют 70%-ной серной кислотой и нагревают паром (3 кгс/см²) до 90—100 °С;

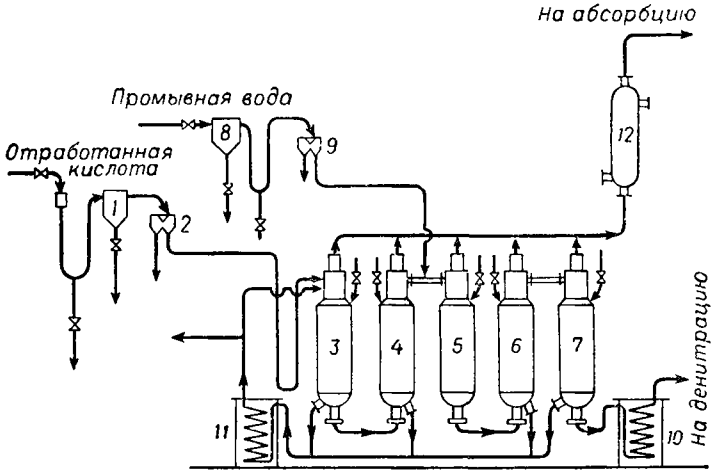


Рис. 137. Схема стабилизации отработанной кислоты

1—сборник отработанной кислоты, *2*, *9*—мерник, *3—7*—сосуд церштор-колонны, *8*—сборник промывной воды; *10—12*—холодильник

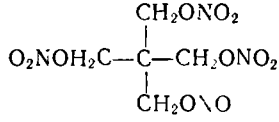
в дальнейшем эта температура поддерживается за счет выделяющегося тепла реакции. За время прохождения отработанной кислоты нитропродукт, содержащийся в ней, полностью разлагается. Нагретая кислота из последнего сосуда церштор-колонны *7* поступает в холодильник *10* и оттуда на денитрацию и концентрирование.

Разбавленная азотная кислота из пяти сосудов церштор-колонны по общему трубопроводу направляется в холодильник *11* и оттуда снова в церштор-колонну. Окислы азота идут на абсорбцию через холодильник *12*.

Денитрацию и концентрирование отработанной кислоты, освобожденной от органических веществ, можно производить в любой концентрационной колонне с добавлением соответствующего количества серной кислоты.

ПЕНТАЭРИТРИТТЕТРАНИТРАТ

Пентаэритриттетранитрат (тэн, пентрит) является азотнокислым эфиром многоатомного спирта пентаэритрита



Впервые тэн был получен в 1894 г. этерификацией пентаэритрита [134] С. П. Вуколов первым изучил его взрывчатые свойства и показал, что из эфиров азотной кислоты тэн — наиболее стойкое и сравнительно мало чувствительное к механическим воздействиям взрывчатое вещество [135].

Тэн — одно из мощных бризантных взрывчатых веществ, для производства которого имеется практически неограниченная сырьевая база, так как первичными материалами для его получения служат синтетические продукты. Развитие органического синтеза позволило удешевить исходные продукты для приготовления пентаэритрита — формальдегид и ацетальдегид, что и явилось стимулом для возникновения производства тэна. Формальдегид в настоящее время получается в больших количествах из синтетического метанола, ацетальдегид — из ацетилена путем каталитической гидратации его в присутствии ртутных солей

Все же в настоящее время стоимость тэна еще высока, и поэтому в мирной промышленности он применяется главным образом в капсюлях-детонаторах и идет для приготовления детонирующего шнура. Тэновые капсюли обладают значительно большей инициирующей способностью, чем гремучертутные и азидотетриловые.

Вследствие высокой чувствительности к механическим воздействиям тэн в чистом виде для снаряжения боеприпасов не применяется.

В Италии тэн, флегматизированный 20% парафина, под названием «пентрит Ф» применялся для снаряжения 75- и 77-миллиметровых бронебойных снарядов, а смесь, состоящая из 80% аммиачной селитры и 20% тэна, флегматизированного 20% парафина, под названием «PHP» употреблялась для снаряжения осколочных и осколочно-фугасных снарядов средних калибров.

В Германии тэн выпускался как в чистом, так и флегматизированном виде. Содержание флегматизатора в некоторых случаях доходило до 40%. Тэн, флегматизированный 5 и 10% искусственного воска, применялся в прессованном виде для дополнительных детонаторов и для снаряжения осколочно-трассирующих, осколочных и осколочно-зажигательных снарядов малого калибра (до 50 мм). Тэн, содержащий 15—20% флегматизатора, применялся

для снаряжения бронебойных и бронебойно-трассирующих снарядов. Для снаряжения сигнальных и дымомаскирующих снарядов применялся тэн с 30—40% флегматизатора и красителя.

Химия процессов получения, свойства и применение

Пентаэритрит, сырье для получения тэна, представляет собой белое кристаллическое вещество с температурой плавления 260 °С, не имеющее запаха и сладковатое на вкус. Он довольно хорошо растворим в воде: при 15 °С в 100 ч. воды растворяется 5,55 ч. пентаэритрита.

Пентаэритрит $C(CH_2OH)_4$ получается конденсацией ацетальдегида и формальдегида в присутствии гидроокиси кальция по реакции.

$$2CH_3CHO + 8HCHO + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2C(CH_2OH)_4 + (HCOO)_2Ca$$

Пентаэритрит, особенно технический, содержит значительное количество примесей. Основная примесь — дипентаэритрит — продукт конденсации двух молекул пентаэритрита:

$$2C(CH_2OH)_4 \rightarrow H_2O + C(CH_2OH)_3CH_2{-}O{-}CH_2C(CH_2OH)_3$$

Дипентаэритрит, присутствуя в пентаэритрите, снижает температуру плавления последнего, образуя с ним при известных соотношениях (70% пентаэритрита и 30% дипентаэритрита) эвтектическую смесь, плавящуюся при 100 °С (рис 138). Дипентаэритрит плавится при 221 °С. Технический пентаэритрит с температурой плавления 235 °С содержит 10% дипентаэритрита.

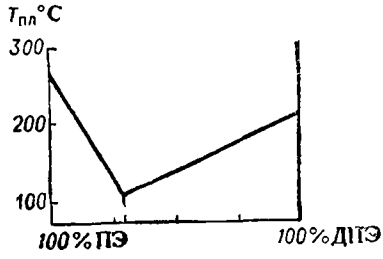


Рис. 138. Диаграмма плавкости смесей пентаэритрита (ПЭ) и дипентаэритрита (ДПЭ).

Второй неизбежной примесью пентаэритрита являются сахаристые вещества, содержание которых доходит до 0,26%. Они образуются вследствие альдольной конденсации формальдегида в щелочной среде:

$$6HCHO \longrightarrow CH_2OH(CHOH)_4CHO$$

Третьей примесью являются смолы, придающие продукту желтоватую окраску. Из неорганических примесей в основном присутствует известь, которая обусловливает зольность продукта до 0,25%.

Большое содержание окисляющихся и сахаристых веществ в пентаэритрите вызывает во время получения азотнокислого эфира побочные реакции, в результате которых происходит повышение температуры. Внезапное сильное повышение температуры при этерификации пентаэритрита азотной кислотой может вызвать вспышку и даже взрыв, поэтому необходимо тщательно следить

за тем, чтобы содержание подобных примесей не превосходило норм, предусмотренных техническими условиями.

Качество пентаэритрита влияет также на выход тэна. Выход кристаллизованного тэна из пентаэритрита с температурой плавления 210 °С составляет около 80%, а из пентаэритрита с температурой плавления 238 °С — около 92%.

Пентаэритрит, применяемый для получения тэна, должен иметь температуру плавления не ниже 240 °С и при пробной этерификации давать выход тэна не менее 90% от теоретического.

Действием азотной кислоты пентаэритрит легко может быть превращен в эфир по реакции:

$$C(CH_2OH)_4 + 4HNO_3 \rightleftarrows C(CH_2ONO_2)_4 + 4H_2O$$

При этом концентрация азотной кислоты не должна быть ниже 86%. С повышением концентрации исходной азотной кислоты выход продукта увеличивается. Модуль ванны берется таким, чтобы отработанная кислота содержала 80—82% HNO_3. Уменьшение модуля ванны и концентрации исходной азотной кислоты приводит к интенсивным окислительным процессам. На окислительные процессы также влияют температура реакции и окислы азота. Поэтому температура этерификации должна быть не выше 20 °С, а содержание окислов азота в азотной кислоте — не более 2%.

Процесс этерификации пентаэритрита экзотермичен и протекает с большой скоростью, поэтому для поддержания указанной температуры необходимо очень энергичное перемешивание, хорошее охлаждение и постепенное прибавление спирта в кислоту.

Штетбахер [136] рекомендует после окончания смешения пентаэритрита с азотной кислотой добавлять в нитратор 3—4-кратное (по отношению к пентаэритриту) количество купоросного масла для завершения реакции и добиваться более полного выделения тэна из кислот. Дальнейшие исследования показали, что эта операция лишняя. Этерификация одной азотной кислотой протекает достаточно полно, а полученный тэн, вследствие малой растворимости в разбавленной кислоте, выпадает в виде кристаллов из отработанной кислоты. Полное выделение тэна достигается дополнительным разбавлением отработанной кислоты водой до концентрации 40—50% по HNO_3.

По другому способу тэн получают через сернокислый эфир с последующей переэтерификацией при 55—60 °С добавлением азотной кислоты [137].

При действии серной кислоты на пентаэритрит образуется сложный эфир пентаэритритсульфат по реакции:

$$C(CH_2OH)_4 + nH_2SO_4 \rightleftarrows C(CH_2OH)_{4-x}(CH_2OSO_3H)_x + xH_2O + (n-x)H_2SO_4$$

где $x = 2$, 3 и 4, т. е. под действием серной кислоты получается пентаэритритдисульфат, пентаэритриттрисульфат и пентаэритриттетрасульфат.

Превращение этого продукта в эфир азотной кислоты происходит под действием концентрированной азотной кислоты или ме-

лажа по уравнению:

$$C(CH_2OH)_{4-x}(CH_2OSO_3H)_x + 4HNO_3 \rightleftarrows C(CH_2ONO_2)_4 + (4-x)H_2O + xH_2SO_4$$

Переэтерификация пентаэритритди- или пентаэритриттрисульфата происходит труднее, чем этерификация пентаэритрита: если этерификация идет с довольно большой скоростью даже при 0 °С, то переэтерификация начинается при 35—40 °С, а с достаточной скоростью протекает только при 55—60 °С.

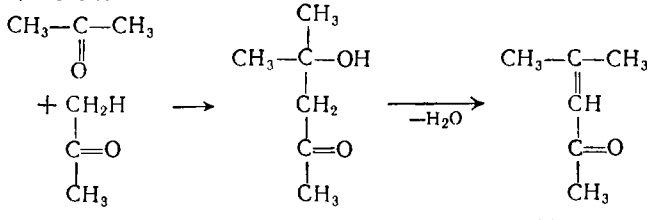
Промежуточным продуктом переэтерификации пентаэритритди- и пентаэритриттрисульфата является пентаэритритдинитратдисульфат $C(CH_2ONO_2)_2(CH_2OSO_3H)_2$, который не полностью превращается в тэн и частично в нем остается [137]. Смешанные эфиры нестойки и являются причиной низкой стоикости нестабилизированного тэна Для получения стойкого тэна, свободного от смешанных эфиров, этерификацию пентаэритритдисульфата азотной кислотой проводят при повышенной температуре (55—60 °С). Однако для полного удаления нестойких примесей тэн необходимо подвергать специальной стабилизации — кипячению с содовым раствором (содовой варке) и перекристаллизации.

Промытый водой тэн обрабатывают в течение 1 ч кипящим 1% раствором соды, затем после фильтрования растворяют в ацетоне. В полученный раствор добавляют карбонат аммония для нейтрализации оставшихся в тэне минеральных и, вероятно, органических кислот. Раствор отфильтровывают от избытка карбоната аммония, а также механических примесей и для выделения кристаллов тэна охлаждают или выливают струей в 2—3-кратное количество воды.

При кристаллизации тэна из ацетонового раствора путем добавления воды необходимо учитывать возможность одновременного выпадения примесей, плохо растворимых в водных растворах ацетона и понижающих качество тэна.

Карбонат аммония как стабилизатор тэна имеет существенные недостатки В горячем ацетоновом растворе он разлагается на аммиак и двуокись углерода, которые, попадая вместе с парами ацетона в обратный холодильник, снова конденсируются Образовавшийся при этом карбонат аммония забивает коммуникации, вследствие чего нарушается работа вытяжной вентиляции

Кроме того, карбонат аммония вызывает частичную конденсацию ацетона с образованием непредельного кетона изопропилиденацетона или окиси мезитила по следующей схеме



окись мезитила

Окись мезитила является очень реакционноспособным веществом и поэтому легко реагирует с аммиаком, который получается из карбоната аммония,

образуя при этом 2 амино 2 метилпентанон, или диацетонамин:

$$(NH_4)_2CO_3 \longrightarrow 2NH_3 + CO_2 + H_2O$$

$$(CH_3)_2C{=}CH{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}CH_3 + NH_3 \longrightarrow (CH_3)_2\underset{\underset{NH_2}{|}}{C}{-}CH_2{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}CH_3$$

Известно также, что ацетон реагирует непосредственно с аммиаком, образуя при этом ацетонамин, а последний легко конденсируется с ацетоном, давая диацетонамин по схеме.

$$CH_3{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}CH_3 + NH_3 \longrightarrow (CH_3)_2\overset{\overset{OH}{/}}{\underset{\underset{NH_2}{\backslash}}{C}} \xrightarrow[-H_2O]{+CH_3COCH_3} (CH_3)_2\overset{\overset{NH_2}{|}}{C}{-}CH_2{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}CH_3$$

Использование вместо карбоната аммония соды может устранить указанные недостатки

Описан способ кристаллизации тэна путем суспендирования в воде раствора его в нитрометане с последующей отгонкой азеотропной смеси растворителя с водой [138].

Тэн представляет собой белое кристаллическое вещество с температурой плавления 141,3 °С и плотностью 1,77 [139]. Он плохо прессуется: прессованием можно достичь плотности 1,60 г/см^3.

Ультрафиолетовый абсорбционный спектр отдельного кристалла тэна характеризуется максимумом при 280 нм [140] На основании исследований с помощью спектра Рамана межатомные расстояния в молекуле тэна следующие (в Å): C—C 1,50, C—O 1,37, O—N 1,36 [141] Дипольный момент тэна 2*D*. Давление паров тэна при различных температурах [142]:

Температура, °С	97	110,6	121,0	131,6	138,8
Давление, см рт. ст.	$8{,}38 \cdot 10^{-5}$	$3{,}12 \cdot 10^{-4}$	$1{,}09 \cdot 10^{-3}$	$3{,}76 \cdot 10^{-3}$	$7{,}08 \cdot 10^{-3}$

Удельная теплоемкость 0,4 кал/(г·°С), теплота сгорания 1947 ккал/кг и отсюда теплота образования 390 ккал/кг или $\Delta H_f = 123$ ккал/моль, теплота плавления 23—24 ккал/моль [143], скрытая теплота сублимации 36,3 ± 0,5 ккал/моль [142].

Тэн негигроскопичен, растворимость его в воде при 19 °С равна 0,01%, а при 100 °С — 0,035%. Растворимость тэна в различных растворителях [36, 72, 144] приведена в табл. 51 [143, 144, 146], из которой видно, что лучшим растворителем для перекристаллизации тэна является ацетон. Ниже показана растворимость тэна в ацетоно-водной смеси (г/100 г растворителя) [147]:

Температура, °С	25	45	55
Ацетон	31,43	50,56	66,65
Ацетоно-водная смесь			
2,5% воды	25,65	—	59,98
6,25% »	—	33,74	46,02
9,07% »	19,97	29,93	—
14,29% »	9,4	22,15	30,68
30% »	3,44	—	9,72

Таблица 51

Растворимость тэна в различных растворителях (%)

Температура, °С	Метиловый спирт	Этиловый спирт	Этиловый эфир	Ацетон		Бензол	Толуол	Этилацетат	Пиридин	Этилцеллозольв	Метилцеллозольв	Этилкарбитол	Метилкарбитол	Ацетаткарбитол	Бутилкарбитол	Диметилформамид
				100%	90%											
0	0,19	0,07	0,20	—	14,37	—	0,15	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	0,24	0,08	0,22	—	16,43	0,15	0,17	—	—	—	—	—	—	—	—	—
20	0,45	0,16	0,25	24,84	20,86	0,30	0,23	6,32	5,44	—	—	—	—	—	—	—
25	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,1	1,8	0,9	1,5	3,0	0,8	26,4
30	0,71	0,27	0,34	34,56	24,95	0,45	0,43	—	—	—	—	—	—	—	—	—
35	—	—	0,45	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
40	1,16	0,42	—	44,92	30,56	1,16	0,62	—	—	—	—	—	—	—	—	40,0
50	1,8	0,71	—	58,76	36,16	2,01	1,10	17,87	8,5	—	—	—	—	—	—	50,0
60	2,60	1,21	—	—	—	3,35	2,49	—	—	—	—	—	—	—	—	—
62	—	—	—	—	42,68	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
65	3,24	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
70	—	2,22	—	—	—	5,40	3,29	—	—	—	—	—	—	—	—	—
74	—	3,79	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
80	—	—	—	—	—	7,90	5,85	—	—	—	—	—	—	—	—	—
90	—	—	—	—	—	—	9,12	—	—	—	—	—	—	—	—	—
100	—	—	—	—	—	—	15,92	—	—	24,6	33,1	19,3	25,4	32,5	15,8	70,0
113	—	—	—	—	—	—	30,69	—	—	—	—	—	—	—	—	—

В работе [148] определена зависимость растворимости тэна в различных растворителях от температуры Теплота кристаллизации тэна из ацетона 3750 кал/моль [147, 148]

Тэн — вещество инертное и на металлы не действует. При продолжительном взаимодействии с водой при 100 или 125 °С (под давлением) наступает гидролиз [149], приводящий к отщеплению HNO_3 и образованию пентаэритритдинитрата. Растворы щелочи и разбавленные кислоты гидролизуют тэн значительно легче, чем вода. В работе [150] исследована скорость гидролиза в водном диоксане в присутствии HCl.

Тэн, подобно другим нитратам, дает цветную реакцию с фенолдисульфоновой кислотой, которая используется для анализа на присутствие тэна в промышленных сточных водах.

Сульфид натрия в водном растворе переводит тэн в пентаэритрит с выходом до 74%. Фишер [151] считает эту реакцию обычным омылением, однако Шмидт [152], основываясь на том, что наблюдается выделение аммиака, а не сероводорода, рассматривает ее как восстановительное омыление:

$$C(CH_2ONO_2)_4 + 6Na_2S + 11H_2O \longrightarrow$$
$$\longrightarrow C(CH_2OH)_4 + 3Na_2S_2O_3 + 6NaOH + 4NH_2OH$$
$$3NH_2OH \longrightarrow NH_3 + N_2 + 3H_2O$$

Гидразин вызывает частичную денитрацию тэна [153]. Тэн способен к реакциям переэтерификации. Под действием уксусного ангидрида в присутствии 100%-ной серной кислоты он переэтерифицируется с выходом 92% [154].

Со многими нитросоединениями тэн дает эвтектические смеси (табл. 52).

Таблица 52

Эвтектические смеси тэна [36 155, 156]

Второй компонент	Содержание тэна в эвтектической смеси %	Температура плавления, °С
м-Динитробензол . . .	20	82,4
2,4-Динитротолуол . . .	10	67,3
α-Тринитротолуол . . .	13	76,1
Тетрил	30	111,3
Нитроманнит	20	101,3

При нагревании эвтектических смесей тэн—тротил, тэн—тетрил и им подобных до температур выше их температур плавления происходит разложение тэна [157, 158].

Тэн достаточно стоек и превосходит по стойкости многие нитраты многоатомных спиртов. Свойство это объясняется тем обстоятельством, что тэн является твердым веществом [119, 159].

Разложение тэна с выделением окислов азота при 140—145 °С достигает значительной скорости уже через полчаса от начала опыта. При 175 °С тэн интенсивно выделяет бурые пары окислов азота, а при 215 °С происходит вспышка. Энергия активации термического разложения тэна при 161—233 °С составляет 47,0 ккал/моль [160]. Воспламеняется тэн с трудом, зажженный (в небольших количествах) сгорает спокойно.

Одной из основных примесей тэна является дипентаэритритгексанитрат, который снижает температуру плавления тэна:

$$(CH_2ONO_2)_3C—CH_2—O—CH_2—C(CH_2ONO_2)_3$$

В техническом тэне содержится до 5% дипентаэритритгексанитрата.

Дипентаэритритгексанитрат впервые получен в 1932 г. Брюно [72] Температура плавления его 73,6 °С, плотность $\rho_{15}^{15} = 1{,}630$. Он отличается от тэна хорошей растворимостью в концентрированной азотной кислоте, и по этой причине значительное количество его остается в отработанной кислоте Растворимость дипентаэритритгексанитрата в ацетоне близка к растворимости тэна

Дипентаэритритгексанитрат, вследствие более низких взрывчатых характеристик (на 20% ниже, чем у тэна), снижает мощность последнего. Поэтому примесь дипентаэритритгексанитрата в тэне нежелательна

Тэн обладает высокой чувствительностью к удару: при падении груза 2 кгс с высоты 17 см он детонирует почти безотказно, но в отдельных случаях детонация происходит уже при падении этого груза с высоты 15 и даже 10 см.

Приведенные ниже основные взрывчатые характеристики тэна и дипентаэритритгексанитрата (ДПЭГН) показывают, что тэн является мощным бризантным взрывчатым веществом:

	Тэн	ДПЭГН
Чувствительность к удару (высота падения груза 2 кгс), см	17	14
Теплота взрывчатого разложения, ккал/кг	1385	1092
Объем газообразных продуктов взрыва, л/кг	790	903
Скорость детонации (плотность 1,6), м/сек	8300	7410
Расширение в бомбе Трауцля, мл	500	380
Предельный инициирующий заряд, г		
гремучая ртуть	0,17	—
азид свинца	0,03	0,18

Применяется тэн в качестве вторичного заряда в капсюлях-детонаторах, а также для производства детонирующего шнура и взрывчатых пенопластов, способных детонировать от готовых детонационных волн [161].

С целью снижения чувствительности тэна делались попытки применения его в сплавах с различными нитропроизводными. Исследование таких сплавов показало, что они имеют меньшую чувствительность и обладают достаточной стойкостью. Токсичность тэна ниже, чем токсичность нитроглицерина [162]. Его используют

в медицинской практике как сосудорасширяющее средство более длительного действия, чем нитроглицерин [163, 164]

При хранении смеси тэна с тротилом (50 : 50) в течение трех лет при комнатной температуре pH снизилось с 6,58 до 5,46. Стойкость тэна понижается и от прибавления к нему других нитропроизводных бензола и толуола. При этом наибольшее снижение стойкости вызывают мононитропроизводные.

Хорошими флегматизаторами тэна являются вазелин, парафин и церезин, но они существенно снижают его мощность.

К кристаллизованному тэну предъявляются следующие требования:

Внешний вид	Мелкокристаллический порошок белого цвета (допускается слабо-серый оттенок) без механических включений
Температура плавления, °С	138—140
Содержание, %, не более	
влаги и летучих веществ . . .	0,1
нерастворимых (при 20 °С) в ацетоне примесей	0,1
золы	0,2
кремнезема	0,01
свободных кислот	Отсутствие
pH при 110 °С в течение 8 ч, не ниже	5,5
Стойкость по иодкрахмальной пробе при 80 °С, ч	1

Технология производства

Особенностью процесса производства тэна [36, 85, 137, 165, 166] является то, что исходный продукт — пентаэритрит представляет собой твердое вещество с высокой температурой плавления. Дозировать твердый исходный компонент значительно труднее, чем жидкости.

Промышленное производство тэна может быть осуществлено либо двухстадийным способом — получение сульфата пентаэритрита и превращение его в нитрат, либо одностадийным — непосредственное получение нитрата пентаэритрита. В обоих случаях в соответствующий аппарат, наполненный серной или азотной кислотой, добавляют пентаэритрит, который растворяется в кислоте. Процесс растворения предшествует этерификации и, по-видимому, задает общую скорость.

Хорошее перемешивание и высокое качество пентаэритрита (достаточно мелкий, не слипшийся в комочки) — необходимое условие нормального течения процесса этерификации.

Двухстадийный способ. Этот способ был предложен раньше одностадийного [137, 167], так как казался более перспективным для промышленного использования. На первой стадии получается сернокислый эфир пентаэритрита, на второй — азотнокислый эфир. Как первую, так и вторую стадии можно вести при повышенной температуре (50—60 °С), не опасаясь окисления даже при получении нитрата, так как гидроксильные группы защищены, а окислы азота, вызывающие этот процесс, связываются серной кислотой. Повышенная температура,

необходимая для замены сульфогруппы нитрогруппой, позволяет применять для охлаждения речную воду

Этерификацию серно-азотной кислотной смесью можно проводить в аппаратуре из обычной стали. При одностадийном же способе получения тэна необходимы холодильная установка и аппаратура из легированной стали.

Описана следующая схема получения тэна по двухстадийному способу (рис. 139) [137].

На первой стадии в аппарате *1* готовится 10—15% раствор пентаэритрита в серной кислоте. На второй стадии этот раствор одновременно с азотной кислотой вводят в аппарат предварительного смешения *2* с мешалкой и охлаждающей поверхностью, в которой поддерживается температура 12 °С. Смесь передается в нижнюю часть реактора *3*, представляющего собой колонну с рубашкой, в которой циркулирует вода с температурой 40—50 °С. Реакционная масса в колонне нагревается до 55—60 °С, поднимается вверх и вытекает через верхний штуцер на фильтр-воронку *4*. Скорость движения жидкости в колонне регулируется таким образом, чтобы процесс переэтерификации успел полностью закончиться до момента выхода реакционной массы из аппарата.

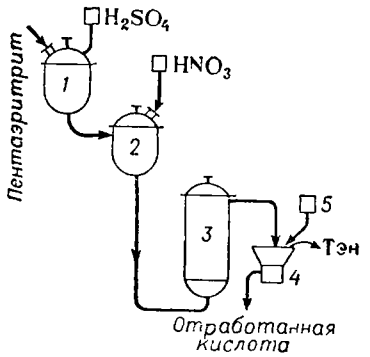


Рис. 139. Схема получения тэна двухстадийным способом.

1—растворитель, *2*—аппарат предварительного смешения, *3*—основной реактор; *4*—фильтр-воронка, *5*—бак для воды.

Осуществить двухстадийный способ получения тэна в аппаратуре непрерывного действия трудно из-за низкой стойкости продукта. Практика показала, что тэн, получаемый этим способом, в неочищенном виде имеет чрезвычайно низкую стойкость. Любая задержка такого тэна в аппарате, например налипание на внутренней стороне крышки или стенки, а также на змеевиках, приводит к саморазложению продукта, которое может закончиться взрывом. Во избежание этого необходимо часто и тщательно промывать аппаратуру.

Тэн, полученный из сульфата пентаэритрита, нуждается в специальной стабилизации. Нестабилизированный тэн имеет склонность к разложению даже при обыкновенной температуре.

Одностадийный способ. При этом способе технологический процесс состоит из ряда операций: 1) сушка, измельчение и просеивание пентаэритрита; 2) получение тэна; 3) промывка тэна; 4) кристаллизация тэна; 5) сушка тэна, 6) просеивание и укупорка тэна.

При одностадийном способе тэн получают по схеме, изображенной на рис. 140. Пентаэритрит предварительно измельчают, сушат и просеивают. Сушка пентаэритрита обычно осуществляется в барабанной сушилке при температуре не выше 100 °С [168].

В нитратор *1* из мерника *2* вливают 300 кг азотной кислоты (93—95%-ной) и постепенно при работающей мешалке засыпают 100 кг пентаэритрита с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 20 °С. После введения всего пентаэритрита дается выдержка 30 мин. В процессе этерификации происходит образование тэна, который выпадает из отработанной кислоты (плотность 1,43) в виде кристаллов.

Реакционная масса из нитратора спускается на вакуум-воронку, где тэн отжимается от отработанной кислоты, собираемой в

вакуум-сборник *6* Затем кислый тэн переносят для предварительной промывки в разбавитель 7, наполненный водой.

Разбавитель представляет собой бак, снабженный мешалкой и ложным дном из пористой керамики. Мешалка необходима для предотвращения местных перегревов в момент погружения кислого тэна в воду. На 1 вес. ч. тэна в разбавитель предварительно заливают 6,5 вес. ч. воды.

Кислый тэн перемешивают с водой 15 мин, затем мешалку останавливают и с помощью вакуума кислую воду отжимают через ложное дно разбавителя Затем здесь же в разбавителе тэн еще 3 раза промывают 1,5-кратным количеством воды После такой промывки кислотность тэна составляет около 1%, и его направляют на окончательную промывку, которая производится следующим образом.

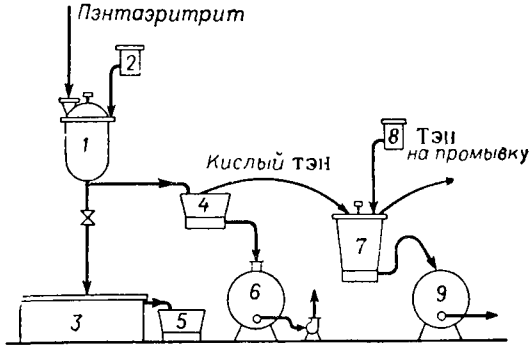


Рис. 140. Схема получения тэна одностадийным способом

1 — штратор, *2* — мерник, *3* — аварийный бак, *4, 5* — вакуум-воронка; *6, 9* — вакуум сборник, *7* — разбавитель; *8* — бак для воды.

В промывочный чан загружают 1% раствор соды (в 9—10-кратном количестве по отношению к тэну), нагревают до 90 °С и затем постепенно вносят тэн При этом происходит вспенивание массы за счет выделяющейся двуокиси углерода. После загрузки массу перемешивают в течение 1 ч при 85—90 °С. При промывке среда должна оставаться щелочной В процессе промывки комочки кристаллов тэна заметно рассыпаются и кислота, находящаяся между ними, нейтрализуется содой.

После содовой варки тэн отжимают от воды на вакуум-воронке Полученный сырой тэн имеет кислотность около 0,5—0,8%. Достичь кислотности меньше 0,3% многократной промывкой тэна не удается, по-видимому, вследствие наличия кислоты внутри кристаллов Для удаления этой кислоты тэн подвергают перекристаллизации из ацетона С этой целью тэн растворяют в ацетоне, для нейтрализации кислоты добавляют карбонат аммония и некоторое время кипятят раствор. Далее тэн осаждают из раствора либо разбавлением

раствора водой, либо охлаждением (теплота кристаллизации тэна из ацетона 3750 ккал/моль) [169]

Так как тэн, поступающий на стабилизацию, содержит 15—18% воды, которая снижает его растворимость, то приходится брать избыток ацетона. на 1 вес. ч. тэна 2,2—2,5 вес ч. ацетона. В полученный раствор всыпают мелкоизмельченный карбонат аммония из расчета 100%-ного избытка против необходимого для нейтрализации кислотности тэна. Растворение тэна и стабилизацию его проводят при 58 °С в течение 1 ч Затем раствор переправливают через фильтр в кристаллизатор, предварительно нагретый до 50 °С.

В холодный аппарат спускать горячий ацетоновый раствор тэна нельзя во избежание выкристаллизовывания продукта на стенках и в трубах. Поэтому раствор медленно охлаждают водой, подаваемой за рубашку. Если охлаждение быстрое, то образуется корка, которую растворяют нагреванием аппарата до 58 °С.

По окончании кристаллизации тэн отжимают от ацетона на вакуум-воронке. После этого тэн содержит 15—20% маточного ацетона, который удаляют промывкой спиртом. Ацетон используют три раза, добавляя каждый раз в маточный ацетон свежий. Отработанный ацетон идет на ректификацию.

Отжатый тэн, содержащий 15—20% спирта, поступает в камерные сушилки, где его сушат при 40 °С в течение 12 ч. Высушенный тэн просеивают и укупоривают в миткалевые мешки.

Этот способ производства тэна применялся во время второй мировой войны в Германии, где его осуществляли в аппаратуре непрерывного действия.

В Германии использовались две схемы производства тэна, в которых по-разному проводились отжим и стабилизация отработанной кислоты. Приведем краткое описание обеих схем [36, 85].

Непрерывный способ получения тэна с непрерывным отжимом отработанной кислоты показан на рис. 141. В нитраторы (емкостью 50 л каждый) при перемешивании и температуре 10—25 °С непрерывно через дозаторы вводятся пентаэритрит и азотная кислота (97—98%-ная) в соотношении 1 : 5.

Из нитраторов реакционная масса перетекает в U-образный буферный нитратор (емкостью 40 л), в котором охлаждается до 10—15 °С, а затем — на вакуум-фильтр *4*. На фильтре тэн отжимается до кислотности 12—15% и непрерывно поступает в промывную колонну *5*, где промывается холодной водой. Разгрузка промывной колонны проводится периодически на вакуум-воронки *7* Здесь тэн дважды промывается горячей и один раз холодной водой и отжимается до влажности 12—15%. Промытый тэн выгружают вручную в мешки и направляют на кристаллизацию.

Промывные воды, содержащие 8—12% HNO_3, спускают через ловушки в канализацию. Отработанная кислота сливается в алюминиевые отстойники *9*, а затем, через 24 ч, — в сборник *10*, откуда передается в хранилище отработанной кислоты. Отработанная

кислота содержит 80—82% HNO_3, 0,5—0,75% N_2O_3 и 1,0—1,5% нитровеществ. После отстоя отработанная кислота содержит около 0,75% нитровеществ.

Выделяющиеся нитрозные газы поглощаются водой в абсорбционной колонне. После концентрирования полученная в колонне кислота возвращается в производство.

Отработанная кислота для стабилизации направляется после отстоя в так называемую церштор-колонну, состоящую из пяти последовательно соединенных колонн, снабженных рубашкой для подогрева паром до 90—100 °С. Пройдя последовательно все пять

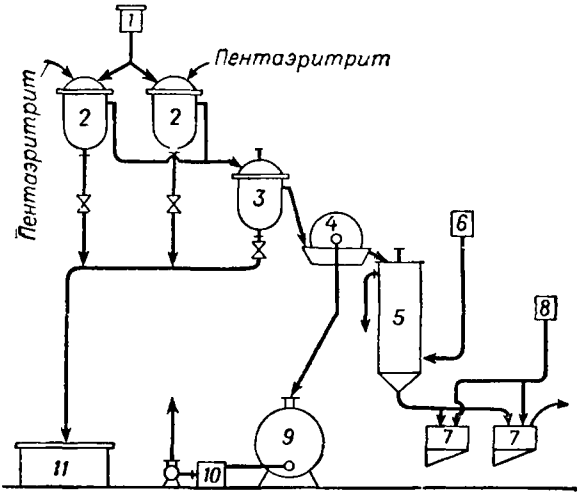


Рис. 141. Схема получения тэна с непрерывным отжимом отработанной кислоты

1, 6, 8 — напорный бак; *2* — основные нитраторы *3* — буферный нитратор; *4* — вакуум фильтр; *5* — промывная колонна, *7* — вакуум-воронки, *9* — вакуум-приемник, *10* — промежуточная емкость; *11* — аварийный бак.

колонн, кислота освобождается от нитропродукта и поступает в холодильник, где охлаждается до 25—30 °С. Основная масса нитровеществ разлагается в первых двух колоннах. Для ускорения разложения нитровеществ в третью колонну подается вода, в результате чего выделяющиеся при этом окислы азота усиливают процесс окисления. Отработанная кислота после стабилизации содержит 65—70% HNO_3 и свободна от нитровеществ

Кристаллизация тэна (рис. 142) проводится в отдельном здании, в котором размещены два аппарата для растворения (по 600 л) и два кристаллизатора (по 1100 л).

Ацетон в количестве 360 л из хранилища *1* сжатым воздухом (или азотом) подается в автоматический мерник *2*, а из него через предохранительный горшок — в подогреватель *3*, где нагре-

вается до 50 °С. Затем ацетон поступает в растворитель *4*, куда загружается 112 кг влажного (или 100 кг сухого) тэна и 750 г бикарбоната натрия. После растворения тэна (30 мин) раствор спускают через фильтр *5* в кристаллизатор *6*, куда добавляют еще 750 г бикарбоната натрия или аммония. Бикарбонат натрия вводят в два приема, чтобы не создавать сильнощелочной среды, которая вызывает коррозию алюминиевой аппаратуры.

К ацетоновому раствору в кристаллизатор постепенно прибавляют из мерника *7* 600 л холодной воды со скоростью 30 л/мин при работающей мешалке. При таком режиме осаждения получается тэн с хорошей сыпучестью.

Из кристаллизатора ацетон, разбавленный до 30%, с выделившимся тэном спускают на вакуум-воронку *8*, тэн отжимают и промывают дважды теплой и один раз холодной водой. Отжатый тэн (с влажностью 10—15%) выгружают в мешки и отправляют либо на сушку, либо на флегматизацию.

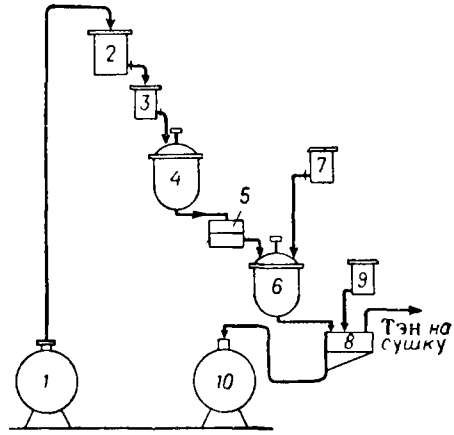


Рис. 142. Схема перекристаллизации тэна:

1 — хранилище ацетона, *2* — автоматический мерник для ацетона; *3* — подогреватель ацетона, *4* — растворитель *5* — фильтр; *6* — осадитель; *7* — мерник для воды; *8* — вакуум-воронка; *9* — мерник для воды, *10* — сборник маточного ацетона

Флегматизация проводится искусственным воском. В флегматизатор загружают тэн и воду (1 : 2) и при перемешивании подают расплавленный воск. Температуру во флегматизаторе поддерживают на 4—5 °С ниже температуры плавления воска. Затем температуру во флегматизаторе поднимают на 2—3 °С выше температуры плавления воска и после перемешивания в течение 15—20 мин содержимое флегматизатора охлаждают и фильтруют.

Флегматизированный тэн с целью получения большой однородной партии (1000 кг) смешивают под водой и после вторичного фильтрования направляют на сушку. Готовый тэн должен иметь температуру плавления не ниже 138 °С, содержание азота 17,4% нерастворимых в ацетоне примесей не больше 0,3%.

Разбавленный ацетон подвергается ректификации в ректификационных колоннах Гольцем-Гримма (до концентрации 98%), после чего снова используется в процессе кристаллизации.

Этот способ получения тэна достаточно прост, сравнительно безопасен, высокопроизводителен и обеспечивает хороший выход высокое качество готового продукта при относительно низких расходных коэффициентах.

Непрерывный способ получения тэна с периодическим отжимом отработанной кислоты показан на рис. 143 [36]

Пентаэритрит через воронку и автоматические весы дозируется шнеком в основной нитратор, куда одновременно из хранилища через дозатор подается 99%-ная азотная кислота: на 1 вес. ч. пентаэритрита 5—6 вес. ч. азотной кислоты. В нитраторе поддерживается температура 15°С с помощью рассола, охлажденного до —11°С.

Нитромасса из основного нитратора перетекает в буферный нитратор и затем в разбавитель, куда дозируется вода. Количество

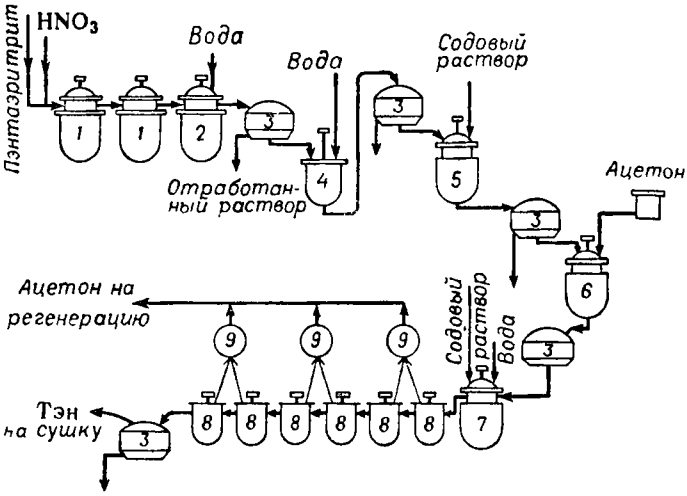


Рис. 143 Схема получения тэна с периодическим отжимом отработанной кислоты:

1—нитраторы; *2*—разбавитель; *3*—фильтры, *4*—промывной аппарат, *5*—нейтрализатор *6*—растворитель, *7*—кристаллизатор, *8*—дистилляторы *9*—конденсаторы ацетона.

воды подается с таким расчетом, чтобы концентрация отработанной кислоты снизилась с 80 до 40%. Температура в буферном нитраторе поддерживается 10°С, а в разбавителе 15°С (охлаждают также рассолом). При разбавлении тэн выкристаллизовывается, и всю массу подают на вакуум-фильтр.

Вакуум-фильтр в центре фильтрующего полотна имеет отверстие, к которому подведена труба, соединяющая его с баком для промывки. Во время загрузки и отжима отверстие закрыто втулкой После отсоса кислоты втулку вынимают и кристаллы тэна смывают в бак для промывки. Из бака для промывки массу передавливают на фильтр и после отжима кислой воды тэн мощной струей воды смывают в бак для нейтрализации кислого тэна раствором соды. Обработанный содой тэн спускают на фильтр и после отжима передают на установку непрерывной очистки.

В растворителе, куда тэн подают одновременно с ацетоном, происходит полное растворение тэна Раствор фильтруется и перетекает в кристаллизатор, где при разбавлении раствора происходит кристаллизация тэна. Массу пропускают через дистилляторы для удаления ацетона. По выходе из последнего дистиллятора горячую массу охлаждают и фильтруют. При получении флегматизированного тэна в третий дистиллятор вводят расплавленный монтан-воск (воск из бурого угля).

Нитраторы расположены в отдельном помещении, валы мешалок выведены через потолок. Установка оснащена контрольно-измерительными приборами, все управление ею автоматизировано.

Рядом с нитрационным помещением находится холодильная установка и баки для хранения кислоты. Здесь же расположено здание для обработки сырого тэна содой. После промывки тэн передают в следующее здание для перекристаллизации и флегматизации.

Потери ацетона при периодической перекристаллизации составляют 0,125 т на 1 т готового тэна, а при непрерывной — 0,055 т.

Отработанную кислоту подвергают отстаиванию и затем концентрируют под вакуумом до 98—99%. Ниже приведен материальный баланс процесса (в расчете на 1 т тэна):

Расход пентаэритрита, т	0,435—0,447
Расход азотной кислоты (97—98%), т	0,918—1,110
Потери ацетона, т	0,055—0,125
Потери азотной кислоты, т	0,120—0,200
Выход готового тэна, %	96

Техника безопасности. Производство тэна является опасным процессом на всех стадиях.

При этерификации пентаэритрита необходимо обеспечить тщательный контроль за точностью дозировки компонентов, работой мешалок и температурным режимом. Последний при установившемся технологическом процессе регулируется подачей охлаждающего раствора в змеевики. О начале разложения тэна свидетельствует появление окислов азота и внезапное повышение температуры; в этом случае нитромасса из нитратора немедленно должна быть спущена в аварийную емкость.

Опасной является и операция разбавления нитромассы водой, когда выделяется значительное количество окислов азота, способных при повышенной температуре вызвать разложение и воспламенение тэна Поэтому при внезапном повышении температуры в разбавителе необходимо нитромассу немедленно спустить в аварийную емкость.

Контроль и регулирование процесса надежнее всего могут быть осуществлены автоматическими приборами.

После разбавления нитромассы следует операция отжима тэна от отработанной кислоты. Эта операция не менее опасна, чем предыдущие Некристаллизованный и непромытый тэн, содержащий различные примеси (главным образом кислоты), отличается малой

стойкостью и очень чувствителен к нагреванию. Так, при соприкосновении с паровыми трубами или другими нагретыми частями аппаратуры пыль неочищенного тэна легко самовозгорается. Поэтому в обращении с «сырым» тэном необходимо соблюдать особые меры предосторожности.

Так как тэн легко электризуется, при его сушке и укупорке необходимо тщательное заземление всех аппаратов и выполнение других мероприятий для снятия статического электричества.

Тэн является диэлектриком с удельным объемным сопротивлением $\rho_V = 2{,}6\ 10^{12}$ Ом см, удельным поверхностным сопротивлением $\rho_S = 2{,}02\ 10^{11}$ Ом и диэлектрической проницаемостью $\varepsilon \approx 1{,}43$ Диэлектрическая проницаемость тэна — величина постоянная, не зависящая от смещающего напряжения и частоты в диапазоне $0 \div 20\ 10^3$ Гц

Тэн не обладает сегнетоэлектрическими свойствами Диэлектрические потери тэна на частотах $20 \div 20\ 10^3$ Гц не больше диэлектрических потерь обычных изолирующих материалов Электрическая прочность тэна при постоянном электрическом поле не выше 500 В/мм, при переменном поле промышленной частоты не выше 250 В/мм на частотах же $20 \div 20 \cdot 10^3$ Гц не выше 60 В/мм Тэн может быть отнесен к диамагнитным материалам

Для предотвращения накопления статического электричества на поверхности кристаллов тэна рекомендуется покрывать их поверхностно-активными веществами.

АЗОТНОКИСЛЫЕ ЭФИРЫ ПРОЧИХ СПИРТОВ

Метилнитрат

Метилнитрат CH_2ONO_2 является азотнокислым эфиром метилового спирта Долгое время его выпускали в большом количестве для промышленности красителей (для метилирования). Вследствие разрушительных взрывов при получении и применении метилнитрата производство его для мирных целей было прекращено.

Метилнитрат — бризантное взрывчатое вещество, превосходящее по мощности гексоген. В конце второй мировой войны в Германии смесь метилнитрата с метиловым спиртом под названием «мироль» применялась для снаряжения авиационных бомб и как ракетное топливо.

Метилнитрат представляет собой бесцветную прозрачную жидкость с ароматическим запахом, напоминающим запах хлороформа. Температура кипения его 64,6 °С [170]; давление паров при 10 °С 75,8 мм рт. ст.; плотность $\rho_4^{15} = 1{,}2167$, $\rho_4^{20} = 1{,}2096$; $n_D^{18} = 1{,}3760$ [171]; при 20 °С вязкость 0,491 сП, теплоемкость 37,57 ккал/(моль·°С) при 25 °С [171]; теплота образования при 25 °С $Q_{обр} = 37{,}2 \pm 0{,}8$ ккал/моль. Он легко пластифицирует коллоксилин [172] Растворимость метилнитрата в воде при 20 °С 3,8%.

Метилнитрат легко загорается и спокойно горит сильным несветящимся пламенем. Пары метилнитрата при воспламенении

легко взрываются, при нагревании их до 150 °С также происходит взрыв

Чувствительность метилнитрата к удару меньше, чем у нитроглицерина. Он детонирует при падении груза 2 кгс с высоты 40 см.

Метилнитрат имеет небольшой (—10,4%) отрицательный кислородный баланс. Объем газообразных продуктов взрыва 874 л/кг, теплота взрывчатого разложения 1600 ккал/кг, расширение в бомбе Тауцля 657 см^3, бризантность по Гессу 24,5 см.

Получают метилнитрат при осторожной этерификации метилового спирта азотной кислотой (плотность 1,4) или серно-азотной кислотной смесью. 1 ч метилового спирта вводят в 6,3 ч. охлажденной кислотной смеси (40% HNO_3 и 60% H_2SO_4) при 0—10 °С и интенсивном перемешивании механической мешалкой (перемешивание воздухом не применяется из-за высокой летучести исходного и конечного продуктов). Эфир сепарируют от отработанной кислоты, промывают холодной водой, а затем содовым раствором. Выход метилнитрата составляет 81% от теоретического. Исследовано влияние среды на кинетику *О*-нитрования метанола [173, 174], а также на термодинамические константы метилнитрата [175].

Описан способ получения метилнитрата действием серно-азотной кислотной смеси на избыток метилового спирта [176] или 61%-ной азотной кислоты при 100 °С [177]. Путем дистилляции готовят 60% раствор метилнитрата в метиловом спирте Разработан непрерывный способ синтеза метилнитрата этерификацией метилового спирта 60%-ной азотной кислотой [178] При этом в качестве конечных продуктов могут быть получены растворы различной концентрации (от 60 до 100%) метилнитрата в метиловом спирте. Изготовленный по этому методу метилнитрат является химически чистым и не требует дополнительной стабилизации. В течение года на работающей установке не было ни одного несчастного случая. Предложено проводить эту реакцию в присутствии мочевины [179].

Метилнитрат применяют в виде 72—75%-ного раствора в метиловом спирте, так как обращение с чистым метилнитратом вследствие его летучести представляет большую опасность.

Состав под названием «мироль» имеет следующие свойства:

Плотность ρ_4^{20}	1,06
Объем газообразных продуктов взрыва, л/кг	1075
Теплота взрыва, ккал/кг	1106
Расширение в бомбе Трауцля, мл	370
Скорость детонации, м/сек	6300

Нитроизобутилглицеринтринитрат

Нитроизобутилглицеринтринитрат $O_2NC(CH_2ONO_2)_3$— азотнокислый эфир нитроизобутилглицерина — впервые получен Гофвиммером в 1912 г. [180].

Исходный продукт — нитроизобутилглицерин получают путем конденсации одной молекулы нитрометана с тремя молекулами формальдегида в присутствии бикарбоната калия:

$$O_2NCH_3 + 3CH_2O \xrightarrow{KHCO_3} O_2NC(CH_2OH)_3$$

Он имеет температуру плавления 130—160 °С. Для очистки его перекристаллизовывают из спирта и сушат.

Взрывчатые и физико-химические свойства, а также термическая стабильность [50] нитроизобутилглицеринтринитрата такие же, как у нитроглицерина. Он также способен пластифицировать нитроцеллюлозу. Однако замерзает он при более низкой температуре и менее летуч. Возможность развития производства нитробутилглицеринтринитрата связана с развитием производства нитрометана, являющегося для него сырьем

Нитроизобутилглицеринтринитрат представляет собой слегка желтоватую вязкую, сиропообразную жидкость с плотностью $\rho_4^{15} = 1{,}68$, не имеющую запаха и жгучую на вкус. Температура замерзания ниже —35 °С. Продукт имеет нулевой кислородный баланс. Теплота взрыва его равна 1707 ккал/кг (на 7% больше, чем у нитроглицерина).

Получают нитроизобутилглицеринтринитрат путем нитрования нитроизобутилглицерина серно-азотной кислотной смесью состава 60% H_2SO_4 и 40% HNO_3. Реакция протекает по следующему уравнению.

$$O_2NC(CH_2OH)_3 + 3HNO_3 \rightleftarrows O_2NC(CH_2ONO_2)_3 + 3H_2O$$

Выход нитроизобутилглицеринтринитрата составляет 90%.

При содовой промывке нитроизобутилглицеринтринитрата образуется стойкая эмульсия, из которой его экстрагируют хлороформом или этиловым эфиром. Кроме того, продукт очень чувствителен к воздействию щелочных веществ, что затрудняет его стабилизацию.

Маннитгексанитрат

D-Маннитгексанитрат (нитроманнит) [50, 72, 181—183] является азотнокислым эфиром *D*-маннита. Впервые продукт был получен в 1847 г. Домонте и Минардом [184], а его свойства изучены многими исследователями [185, 193]. По внешнему виду нитроманнит представляет собой белый кристаллический порошок (тонкие иглы) с температурой плавления 112—113 °С и плотностью 1,604. Хорошо растворим в ацетоне, эфире и горячем этиловом спирте, слабо растворим в холодном этиловом спирте и нерастворим в воде.

С ароматическими мононитросоединениями нитроманнит образует аддитивные соединения с низкой температурой плавления, изученные Урбанским (табл. 53).

Таблица 53

Аддитивные соединения нитроманнита с ароматическими мононитропроизводными

Второй компонент	Мольное соотношение второй компонент нитроманнит	Содержание нитроманнита, вес. %	Температура плавления, °С
о-Нитроанизол	2:1	34	45,5
п-Нитроанизол	2:1	58	78
Нитробензол	2:1	50	60
α-Нитронафталин	1:1	27	56
о-Нитротолуол	2:1	39	51
м-Нитротолуол	2:1	43	58
п-Нитротолуол	2:1	54	71

С ароматическими полинитросоединениями нитроманнит образует эвтектические смеси (табл. 54).

Термическая стойкость нитроманнита низкая и в значительной степени определяется примесями [194]. Американские патенты [195] указывают на возможность повышения его стойкости добавками 0,5—3% солей аммония, а также производных мочевины. В то же время маннитгексанитрат в контакте с раствором аммиака [196] и пиридином [187, 197] подвергается денитрации [196].

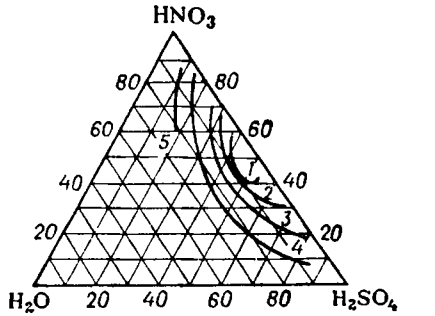


Рис. 144. Результаты нитрования *D*-маннита [200].
1 — 18% N, *2* — 17,8 ÷ 18% N, *3* — 17,6 ÷ 17,8% N; *4* — 16,6 ÷ 17,6% N, *5* — 16,0 ÷ 16,6% N.

Маннитгексанитрат трудно воспламеняется и при зажигании часто детонирует. При медленном нагревании полностью разлагается при 150 °С с выделением красных паров без вспышки. Чувствительность к удару у него такая же, как и у нитроглицерина. Теплота взрыва 1510 ккал/кг, расширение в бомбе Трауцля 560 мл, скорость детонации (при ρ = 1,75) 8260 м/сек [198].

Применению нитроманнита препятствует высокая чувствительность и недостаточная стойкость.

Получение его разработано Соколовым [199] В сосуд, содержащий 1 ч. маннита, постепенно приливают 5 ч концентрированной азотной кислоты (плотность 1,51) К полученному прозрачному раствору постепенно при охлаждении добавляют 10 г концентрированной серной кислоты, при этом нитроманнит выделяется в виде густой белой кашицы, которую отсасывают на фильтре и промывают вначале водой, а затем слабым раствором бикарбоната натрия. Сырой нитроманнит перекристаллизовывают из кипящего спирта.

Таблица 54

Эвтектические смеси нитроманнита с полинитросоединениями

Второй компонент	Содержание нитроманнита, вес %	Температура плавления °С
м-Динитробензол	52,5	65,5
2,4-Динитротолуол	40,0	56,2
2,4,6-Тринитротолуол	42,5	62,8
1,3,5-Тринитробензол	55,0	78,7

Кунз и Гибер [200] исследовали нитрование *D*-маннита при 0 °С серно-азотными кислотными смесями различного состава. Показано, что наибольший нитрующий эффект дает кислотная смесь из 44% HNO_3, 48% H_2SO_4 и 8% H_2O (рис. 144).

Нитраты смеси сахара и глицерина

Нитраты смеси сахара и глицерина [50, 201—203] получаются при этерификации раствора сахара (свекловичного или тростникового) в глицерине, так как только в растворенном состоянии нитраты сахара поддаются стабилизации.

Обычно используют составы, содержащие 20—25% нитратов сахара и 75—80% нитроглицерина. Такие составы представляют собой сиропообразную жидкость с плотностью при 20 °С 1,605 (состав 20:80) и 1,612 (состав 25:75). Химическая стойкость этих продуктов ниже, чем нитроглицерина, но она может быть повышена добавкой 0,1—0,2% дифениламина. Взрывчатые свойства составов близки к свойствам нитроглицерина: фугасность по Трауцлю 560 $см^3$ (состав 20:80) и 530 $см^3$ (состав 25:75).

Для получения нитратов смеси сахара и глицерина приготавливают раствор сахара в глицерине. Растворы, содержащие 20—25% сахара, подвергают этерификации серно-азотной кислотной смесью в условиях, аналогичных условиям этерификации глицерина. Полученные нитраты промывают водой и затем содовым раствором, давая умеренное перемешивание во избежание возникновения стойкой эмульсии. Для ускорения отделения промывной жидкости употребляют растворы поваренной соли.

Описаны методы получения нитратов сахара обработкой суспензии сахара в уксусном ангидриде смесью уксусного ангидрида с дымящей азотной кислотой [204] и действием на сахарозу смеси азотной кислоты с серной или уксусной [205] В результате такой этерификации и последующей промывки получаются достаточно стойкие кристаллические соединения.

НИТРАТЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Нитроцеллюлоза (нитроклетчатка) [36, 206—208] впервые получена во Франции Браконо в 1833 г. [209] при действии азотной кислоты на клетчатку, а в 1838 г. Пелузом при действии азотной кислоты на бумагу [210]. В 1846 г. Шенбейн [211], а год спустя Бёттгер вновь получили нитроцеллюлозу при действии на хлопок смеси азотной и серной кислот и подробно изучили условия ее образования и взрывчатые характеристики

Производство нитроцеллюлозы в промышленном масштабе стало возможным лишь в 1869 г., когда Абель [212] в Англии предложил измельчать пироксилин (название, данное нитроцеллюлозе в 1838 г. Пелузом [210]) на голландерах с целью извлечения кислот из внутренних труднодоступных частей волокна. Это позволило получить стойкую нитроцеллюлозу, пригодную для длительного хранения.

С 1879 г. нитроцеллюлозу стали широко применять в качестве метательного средства (пороха) в артиллерии и как бризантное ВВ в виде прессованных шашек В 1885 г. была получена желатина нитроцеллюлозы с нитроглицерином, названная «гремучий студень» Последний также стали использовать в качестве бризантного ВВ Позднее (в 1889 г) подобные желатины нитроглицерина с высокоазотной нитроцеллюлозой были предложены в качестве пороха. Состав Нобеля был назван баллиститом, состав Абеля — кордитом. Такие пороха были бездымными и более мощными, чем применявшийся до этого черный порох. В настоящее время на вооружении всех стран мира находятся исключительно бездымные пороха Составы их значительно изменились, стали многокомпонентными, однако основой для них по-прежнему является нитроцеллюлоза. Последнюю стали применять и во взрывчатых смесях в сочетании с полинитраминами и другими веществами [213].

Нитроцеллюлоза используется и для гражданских целей, например для изготовления целлулоида, кинопленки, быстросохнущих лаков и др.

В России производство пироксилина началось в 1892 г. на Охтинском пороховом заводе.

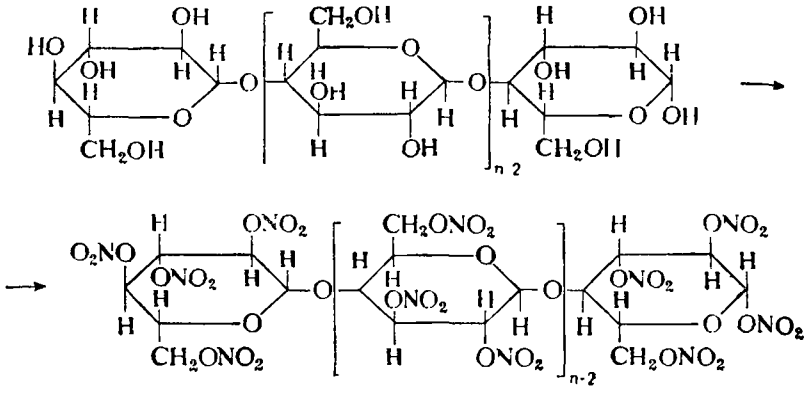
Браконо, Пелуз и даже Шенбейн практически очень мало знали о химической природе нитроцеллюлозы, принимая ее то за солеобразное соединение целлюлозы с азотной кислотой, то за перекисное соединение Лишь в 1852 г. Бешан показал, что нитроцеллюлоза является эфиром целлюлозы и азотной кислоты.

Химия процессов получения, свойства и применение

Целлюлоза является высокомолекулярным соединением, в одно звено ее может быть введено до трех нитратных групп Процесс образования азотнокислых эфиров целлюлозы

можно выразить следующим общим уравнением:

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + 3nHNO_3 \rightleftarrows [C_6H_7O_2(ONO_2)_3]_n + 3nH_2O$$



Реакция образования азотнокислого эфира целлюлозы является не полностью обратимой, так как денитрация нитроцеллюлозы обычно сопровождается побочными процессами окисления и гидролиза. При полном замещении всех гидроксильных групп в целлюлозе получается трехзамещенный азотнокислый эфир, содержащий 14,14% азота. При условии замещения в целлюлозе двух гидроксильных групп получается нитроцеллюлоза с содержанием 11,13% азота и при замещении одной нитрогруппы — 6,77% азота.

Нитратные группы распределены в макромолекуле нитроцеллюлозы неравномерно в силу неодинаковой легкости замещения гидроксильных групп в глюкозном остатке и неодинаковой доступности макромолекул в различных частях волокна.

Таким образом, для нитроцеллюлозы характерна химическая и физическая неоднородность. Учитывая современные представления о нитроцеллюлозе как высокомолекулярном веществе, чаще всего неоднородном по величине макромолекул, нельзя считать тот или иной вид нитроцеллюлозы индивидуальным продуктом, состав которого можно выразить какой-либо эмпирической формулой. Даже нитроцеллюлоза с содержанием азота 14,14%, у которой замещены все имеющиеся гидроксильные группы, может резко различаться по величине макромолекул.

Степень этерификации нитроцеллюлозы обычно характеризуется содержанием азота (в процентах). Плотность нитроцеллюлозы зависит от количества азота: при содержании азота 13,20% она составляет 1,659.

Большое практическое значение имеют и другие свойства нитроцеллюлозы: растворимость и набухание в различных растворителях, степень полимеризации (вязкость растворов), термическая стойкость.

Растворители для нитроцеллюлозы можно разделить на следующие группы:

1) собственно растворители — вызывают сначала набухание, затем и растворение нитроцеллюлозы;

2) смешанные растворители — смеси веществ, из которых каждое в отдельности не вызывает растворения нитроцеллюлозы, но в смеси они являются хорошими растворителями;

3) пластификаторы — группа нелетучих (высококипящих) растворителей, вводимых в изделия из нитроцеллюлозы для улучшения их механических свойств.

Растворимость нитроцеллюлозы в различных растворителях зависит от многих факторов, и в первую очередь от содержания азота и от условий, в которых получена нитроцеллюлоза. Выбор растворителей обусловливается типом изделия. Так, при производстве пороха достаточно перевести нитроцеллюлозу в набухшее состояние, при получении же лаков нитроцеллюлозу необходимо растворить полностью.

Вязкость растворов нитроцеллюлозы также имеет большое практическое значение, так как влияет на механические свойства изделий. Обычно прочность повышается с увеличением степени полимеризации нитроцеллюлозы. Вязкость растворов нитроцеллюлозы в первую очередь зависит от степени полимеризации исходной целлюлозы, а также условий этерификации, стабилизации и наличия в растворах минеральных солей, которые нитроцеллюлоза легко поглощает.

Нитроцеллюлоза способна адсорбировать органические растворители и кислоты. Это значительно усложняет освобождение ее от кислот в производстве.

Концентрированные растворы минеральных кислот разрушают нитроцеллюлозу. Азотная и серная кислоты вызывают деструкцию молекул нитроцеллюлозы с образованием веществ, растворимых в воде и кислотах. Щелочи легко омыляют нитроцеллюлозу. Напротив, к действию окислителей нитроцеллюлоза сравнительно устойчива. Восстановители частично регенерируют ее в целлюлозу, при этом процесс сопровождается окислением и восстановлением продуктов взаимодействия.

Свет вызывает медленное разложение нитроцеллюлозы. Она также способна к саморазложению, рассматриваемому как внутримолекулярное окисление. Этот процесс может ускоряться от различных причин, и в первую очередь от действия тепла. При повышении температуры на 5 °С скорость разложения удваивается. Разложение нитроцеллюлозы катализируется окислами азота.

В сухом состоянии нитроцеллюлоза легко загорается, при зажигании сгорает со вспышкой. При трении легко электризуется, возникающая при этом разность потенциалов доходит до нескольких киловольт. Отмечено, что в темноте нитроцеллюлоза может слабо фосфоресцировать.

В зависимости от того, для какой цели вырабатывается нитроцеллюлоза, изменяются технические условия, которым она должна удовлетворять. При изготовлении порохов особое значение имеет содержание азота, так как оно косвенно характеризует теплоту горения пороха. Остальные показатели качества нитроцеллюлозы при этом должны быть совершенно определенными, так как, например, от ее растворимости в органических растворителях зависит расход летучих растворителей при изготовлении порохов, от вязкости — механическая прочность готового пороха и т. д. При производстве лаков желательно иметь продукты с возможно меньшим содержанием азота, хорошо растворимые и обладающие возможно меньшей вязкостью.

Различают следующие важнейшие марки нитроцеллюлозы:

1) коллоксилин № 2, содержащий 11,5—12% азота, применяется для изготовления лаков, целлулоида, пленок, нитроглицериновых порохов и т. д.;

2) пироксилин № 2, содержащий 12,05—12,4% азота, применяется в смеси с пироксилином № 1 для изготовления пироксилиновых порохов,

3) пироколлодии, содержащий 12,6% азота (впервые получен Д. И. Менделеевым), применяется для изготовления пироксилиновых порохов;

4) пироксилин № 1, содержащий 13—13,5% азота, применяется в смеси с пироксилином № 2 для изготовления пироксилиновых порохов.

В практике используется значительно большее количество нитратов целлюлозы, различающихся по свойствам.

Пироксилиновыми порохами называются пороха, изготовляемые из нитратов целлюлозы с применением летучих растворителей (смеси спирта и этилового эфира).

Нитроцеллюлоза, предназначенная для приготовления пироксилиновых порохов, прежде всего освобождается от воды, которую содержит выпускаемая промышленностью нитроцеллюлоза. Раньше это достигалось крайне опасной операцией — сушкой нитроцеллюлозы в сушилках. По предложению Д. И. Менделеева [214] сушка была заменена обезвоживанием спиртом, что позже было принято во всех странах. Обезвоженную спиртом нитроцеллюлозу в аппаратах с мешалками обрабатывают смесью спирта и эгилового эфира; при этом происходит ее пластификация. Одновременно вводят другие компоненты пороха, например стабилизаторы. Из полученной пороховой массы на гидравлических прессах выпрессовывают порох, который для удаления летучего растворителя провяливают, вымачивают в воде и сушат при умеренном нагревании.

При изготовлении нитроглицериновых порохов баллиститного типа нитроцеллюлозу нагревают с большим количеством воды, добавляя нитроглицерин и другие компоненты, входящие в состав пороха. По окончании «варки» пороховую массу отжимают от

ы и направляют на горячие вальцы, где она освобождается от избытка воды и пластифицируется, превращаясь в мягкое эластичное полотно. Полотно, свернутое в рулоны, подают на гидравлические прессы, валки которых нагреты до 80—85 °С, и выпрессовывают нитроглицериновый порох. Благодаря применению нелетучего растворителя — нитроглицерина технологический процесс резко сокращается и упрощается.

При производстве нитроглицериновых порохов кордитного типа нитроцеллюлозу обрабатывают в аппаратах с мешалками раствором нитроглицерина в летучем растворителе. Из полученной массы выпрессовывают порох, который для удаления летучего растворителя сначала провяливают при обычной температуре, а затем сушат при повышенной температуре.

При изготовлении целлулоида нитроцеллюлозу (коллоксилин) в аппаратах с мешалками обрабатывают спиртовым раствором камфоры. Полученная масса пластифицируется обработкой на вальцах и в специальных блок-прессах.

Технология производства

Нитроцеллюлозу можно получить действием на целлюлозу азотной кислоты концентрации выше 77%. При этих условиях получается эфир. Более слабая азотная кислота приводит к образованию аддитивного соединения, которое легко разлагается на исходные вещества даже при действии холодной воды. Содержание азота в нитроцеллюлозе повышается с увеличением концентрации азотной кислоты [215—217].

Обычным методом получения нитроцеллюлозы является обработка целлюлозы серно-азотными кислотными смесями. Изменяя состав кислотной смеси (главным образом, содержание в ней воды), в зависимости от вида целлюлозы, модуля ванны и других факторов, можно получить различные виды нитроцеллюлозы [72]. Ниже показано влияние состава нитрующей смеси на содержание азота в нитроцеллюлозе:

Содержание азота в нитроцеллюлозе, %	8—12	12—12,75	13—13,5
Состав кислотной смеси, %			
HNO_3	25—35	23—25	25—26
H_2SO_4	47—55	59—62	63—69
H_2O	17—20	15—16	9—11

Чтобы достичь хорошей смачиваемости рыхлой целлюлозы, а также вследствие обратимости процесса этерификации приходится применять большие избытки кислотной смеси: обычно 30—50-кратный избыток (от массы целлюлозы), а в некоторых случаях даже 80—100-кратный избыток.

Исследования механизма этерификации целлюлозы серно-азотной кислотной смесью показали [218], что реакция обусловливается взаимодействием гидроксильных групп целлюлозы с

ионом NO_2^+. Это подтверждено тем, что при использовании для этерификации кислотной смеси, обогащенной ^{18}O, полученная нитроцеллюлоза содержит нитратную группу, в которой два кислорода представляют собой ^{18}O. Отсюда сделан также вывод, что кислород гидроксильной группы целлюлозы не выделяется при этерификации и, таким образом, остается неизменным

Теоретически на получение 100 г тринитрата целлюлозы расходуется 63,6 г азотной кислоты Однако практический расход ее значительно выше, так как при отжиме от кислот по окончании этерификации в нитроцеллюлозе остается значительное количество кислотной смеси, которое безвозвратно теряется при промывке водой

При этерификации целлюлозы, кроме основного процесса образования эфира целлюлозы, происходят побочные процессы — гидролиз и окисление.

Повышение температуры при этерификации ускоряет процесс, не изменяя количества введенных нитратных групп. Побочные процессы с увеличением температуры усиливаются, следовательно, выход нитроцеллюлозы снижается.

На скорость процесса этерификации и его результат значительное влияние оказывает модуль ванны. Влияние модуля ванны несколько ослабляется при использовании наиболее активных кислотных смесей с максимальным содержанием HNO_3 и минимальным содержанием H_2O.

Окислы азота, как правило, являются вредной примесью, особенно в смесях, содержащих много воды В безводных или маловодных смесях окислы связаны в нитрозилсерную кислоту и поэтому почти не влияют на процесс этерификации.

Качество нитропродукта существенно зависит от качества и формы целлюлозы. Целлюлозу желательно иметь такой, чтобы она при погружении в кислотную смесь легко и быстро смачивалась, впитывая ее в достаточном количестве. Это требование обеспечивается как химическим составом кислотной смеси, так и формой, в которой применяется целлюлоза. Решающее значение имеет чистота материала, а также структура волокна.

Хлопковая целлюлоза отличается высокой чистотой и хорошей смачиваемостью кислотной смесью.

Древесная целлюлоза содержит много примесей (смола, лигнин и др.) и требует специальной очистки: отбелки и облагораживания. При этерификации древесной целлюлозы следует применять более активные кислотные смеси.

Полученная в результате этерификации и отмытая водой до нейтральной реакции нитроцеллюлоза оказывается все же нестойкой. При длительном хранении и при сушке она разлагается с выделением окислов азота. Саморазложение нитроцеллюлозы ускоряется со временем и при больших массах продукта может привести к самовоспламенению и взрыву.

Для повышения стойкости нитроцеллюлозы проводят ее стабилизацию кипятят в слабокислых и слабощелочных водах, измельчают волокна и нейтрализуют выделившиеся «закапсюлированные» кислоты [217]

Технологический процесс производства нитроцеллюлозы складывается из подготовки исходного сырья, этерификации целлюлозы, стабилизации и обезвоживания нитроцеллюлозы. В некоторых случаях при производстве коллоксилина проводят операцию снижения вязкости.

Подготовка сырья. Исходным сырьем являются кислотные смеси и целлюлоза. Кислотные смеси определенного состава приготавливают в специальной мастерской, где хранятся чистые и отработанные кислоты.

Целлюлоза поступает на завод в виде спрессованных кип хлопкового волокна или рулонов бумаги Кипы волокна разрыхляют пропусканием через волчки, а рулоны бумаги размельчают на кусочки определенной величины специальными машинами. Измельченный материал высушивают (обычно в пневмосушилках) до содержания влаги 1—2% и охлаждают.

Этерификация целлюлозы. Этерификация по методу Томсона производится в плоской керамической чаше, снабженной трубой для спуска отработанной кислоты В чашу заливают 300—400 кг кислотной смеси с температурой 28—30 °С и загружают 9 кг целлюлозы, размешивая ее с кислотой Затем на поверхность кладут дырчатые сегменты и осторожно поверх них наливают воду слоем 1,5—2 см, который устраняет испарение кислоты в рабочее помещение По окончании процесса (1—2,5 ч) открывают кран для спуска кислоты и одновременно сверху осторожно приливают холодную воду, которая, просачиваясь между волокон, вытесняет отработанную кислоту Около 80% отработанной кислоты удается получить в неразбавленном виде, остальная часть разбавляется водой и должна быть подвергнута концентрированию

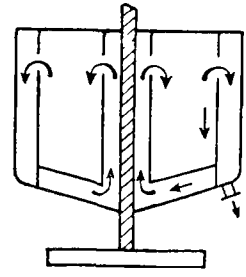


Рис. 145. Нитратор-центрифуга.

Недостатком метода является частичная денитрация нитроцеллюлозы при вытеснении отработанной кислоты водой

Этерификация в центрифугах. Применяются центрифуги с нижним приводом, иногда с кожухом для обогрева снаружи теплой водой (рис. 145) Центрифуги заполняют кислотной смесью, пускают на тихий ход (25 об/мин) и как можно быстрее загружают целлюлозу При этерификации кислотная смесь под действием центробежной силы отбрасывается к стенке центрифуги, откуда стекает вниз, и вновь поступает в обрабатываемую целлюлозу через отверстия внутри стенки корзины (через конус центрифуги) Такая циркуляция кислоты улучшает условия этерификации. По окончании процесса центрифугу переводят на быстрый ход (750—1000 об/мин), и отработанная кислота отделяется от нитроцеллюлозы После отжима нитроцеллюлозу выгружают в большое количество воды и направляют на стабилизацию

При работе этим методом нередки случаи самовозгорания материала вследствие плохого смачивания целлюлозы кислотной смесью Кроме того, значительные количества кислоты теряются в результате испарения

Этерификация в нитраторах. Процесс ведется в специальных нитраторах при хорошем механическом перемешивании. Нитратор

(рис. 146) имеет овальное сечение и конусообразное дно с краном для вывода содержимого по окончании процесса в кислотоотжимочную центрифугу.

Нитратор закрыт крышкой и имеет специальную вытяжку, а также две мешалки, вращающиеся в противоположных направлениях. Кислота подается в нитратор сверху через разбрызгивающее устройство, чем улучшается смачивание целлюлозы.

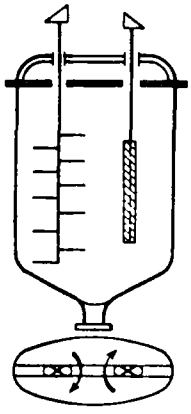


Рис. 146. Нитратор целлюлозы.

В нитратор заливают кислотную смесь, затем загружают целлюлозу. Процесс продолжается 30—45 мин. По истечении этого времени открывают кран в низу нитратора, содержимое спускают в кислотоотжимочную центрифугу и в течение 5—10 мин проводят отжим отработанной кислоты. Центрифуга имеет нижний спуск, закрываемый подъемным конусом. После отжима нитроцеллюлозу железными вилами сбрасывают через отверстие в дне центрифуги в «смывной» аппарат, расположенный внизу и представляющий собой большую воронку (с кольцевым оросителем для подачи воды). Оттуда нитроцеллюлоза поступает в массопровод, по которому водой транспортируется в промежуточный бассейн с мешалкой (мутильник).

В табл. 55 приведены режимы получения нитроцеллюлозы из хлопка.

Таблица 55

Режимы получения нитроцеллюлозы из хлопка

Вид коллоксилина	Состав кислотной смеси, % (модуль 40—50)			Время этерификации, мин	Температура смеси, °С
	H_2O	H_2SO_4	HNO_3		
Пироксилин для пороха					
№ 1	9,5	22,5	68,0	30	20
№ 2	14,5	22,5	63,0	30	30—40
Коллоксилин	20,5	22,5	57,0	60	40
для нитрошелка	18,3	19,7	62,0	60	40—50
для кинопленки	17,0	20,0	63,0	60	40—50
для целлулоида	20,0	20,0	60,0	60	40

Стабилизация нитроцеллюлозы. Процесс стабилизации сводится к промывке, измельчению в содовом растворе и окончательной промывке.

Промывку проводят горячей водой в специальных чанах (из дерева или нержавеющей стали), имеющих ложное дно, под которое подведен острый пар для нагрева содержимого чана. Жидкость из чана спускают из-под ложного дна. Внутри чанов установлены трубы для циркуляции жидкости при варке.

Загруженная в чан нитроцеллюлоза промывается сначала холодной, затем горячей водой с добавкой 0,3—0,5% серной кислоты. Нитроцеллюлозу варят сначала с кислым, а затем с содовым раствором (0,1% Na_2CO_3), промывают водой и передают для измельчения на голландеры или другие аппараты, например конусные мельницы.

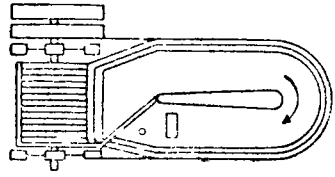


Рис. 147. Голландер.

Голландер (рис. 147) имеет чугунную или бетонную овальной формы ванну, выложенную кафельными плитами. Продольная перегородка делит ванну голландера на две части. На одном конце голландера находится измельчающий механизм, состоящий из системы ножей: часть их укреплена на дне ванны и часть — на поверхности вращающегося барабана. Волокна, попадая между ножами, разрезаются и раздавливаются. В голландер загружается вода, немного соды и нитроцеллюлоза. После измельчения масса из голландера передается для окончания стабилизации в лаверы, где путем промывки при 90—95 °С удаляются остатки соды и нестойкие примеси, выделенные при измельчении.

Лаверы представляют собой цилиндрические сосуды емкостью до 30 м³, снабженные мешалками. Обработку нитроцеллюлозы горячей водой (две горячие промывки длительностью 2—3 ч каждая) проводят при модуле 8—10. Вода после промывок сливается сифоном. Из лаверов нитроцеллюлоза в виде 10%-ной суспензии

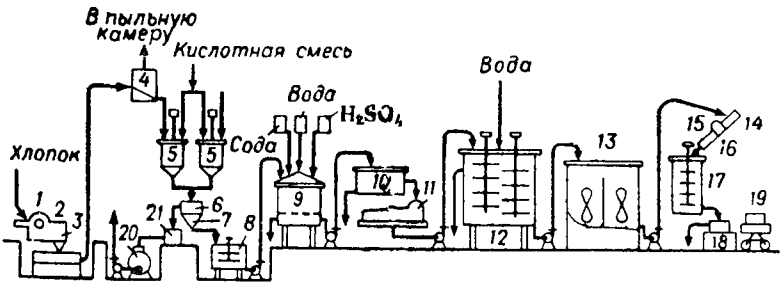


Рис. 148. Схема производства нитроцеллюлозы.

1 — волчок; *2* — воронка, *3* — пневмосушилка, *4* — бункер; *5* — нитраторы; *6* — кислотоотжимочная центрифуга; *7* — смывной аппарат; *8* — мутильник, *9* — чан горячей промывки, *10* — сцежа, *11* — голландер; *12* — лавер; *13* — смеситель, *14* — желоб; *15* — электромагнит; *16* — пескоуловитель; *17* — аппарат с мешалкой; *18* — водоотжимочная центрифуга, *19* — тележка; *20* — сборник отработанной кислоты, *21* — фильтр для кислот.

в воде поступает в смесители — большие емкости (от 100 до 300 м³), снабженные мощными мешалками, где в течение длительного времени перемешивается для достижения однородности нитроцеллюлозы в общей партии. Суспензию очищают от частиц железа электромагнитами и от песка пескоуловителями,

Затем нитроцеллюлоза попадает в аппарат с мешалкой и далее в центрифуги для отделения от воды. Нитроцеллюлозу с влажностью около 30% хранят в деревянных ларях. Нитроцеллюлозу не подвергают сушке в сушилках вследствие крайней опасности этой операции. Схема производства нитроцеллюлозы показана на рис. 148.

При приготовлении коллоксилинов бывает необходимо получить нитроцеллюлозу низкой вязкости. Для этого ее кипятят с водой под давлением 6 кгс/см². Снижение вязкости регулируется длительностью и температурой варки. Процесс осуществляют в автоклаве, обычно представляющем собой трубу, обогреваемую паром, который подается в рубашку. Скорость прохождения суспензии нитроглицерина через автоклав, давление и температура поддерживаются в нужных пределах.

Коллоксилин, предназначенный для приготовления кинопленки, обезвоживают этиловым спиртом, который заливают в центрифугу после отжима воды в три приема.

НИТРАТЫ КРАХМАЛА

Нитрокрахмал [72, 219—221] применяется в США и ряде других стран для производства пороха [222], а также в качестве взрывчатого вещества. Он впервые был получен в 1833 г. Браконо.

Нитрокрахмал содержит от 13,0 до 13,5% азота. Он более гигроскопичен, чем нитроцеллюлоза, в воде практически нерастворим, хорошо растворим в ацетоне. В химическом отношении сходен с нитроцеллюлозой, способен гидролизоваться, омыляться и т. д.

Нитрокрахмал, диспергированный в смеси эфира со спиртом, частично растворяется. При удалении растворителя, подобно нитроцеллюлозе, дает коллоидную пленку или массу.

Теплота сгорания и рассчитанная по ней теплота образования нитрокрахмала приведены ниже [223]:

Содержание азота, %	10,52	11,02	12,87	13,24
Теплота сгорания, кал/г . . .	2575,8	2510,6	2276,7	2217,9
Теплота образования, кал/г	702,4	668,3	555,5	541,0

По взрывчатым характеристикам нитрокрахмал также подобен нитроцеллюлозе. Нитрокрахмал, содержащий 13,52% азота, дает скорость детонации (при $\rho = 0{,}9$) 4970 м/с, а по фугасности на 17% превосходит пикриновую кислоту. Он легко воспламеняется и горит быстро со скоростью 1 м в 22—27 с, образуя некоптящее пламя [219].

В табл. 56 приведены взрывчатые характеристики нитрокрахмала, содержащего различное количество азота [224].

Этерификация крахмала проходит легче, чем этерификация целлюлозы, благодаря тому, что крахмал легче набухает и даже

Таблица 56

Взрывчатые характеристики нитрокрахмала

Содержание азота, %	Скорость детонации (ρ=0,88, капюль № 8), м/с	Расширение в бомбе Трауцля, мл	Чувствительность к удару (высота падения груза 5 кгс), см
13,4	6190	430	21
13,1	5740	395	23
12,8	5300	375	—
12,4	4950	360	36
12,1	4480	320	38
11,6	3880	300	70
11,0	3020	260	100
10,5	2880	230	100
9,4	1500	160	100
8,9	1000	125	100
7,7	Не детонирует	35	Не дает взрыва

частично растворяется в азотной кислоте или серно-азотной кислотной смеси. Например, в 76%-ной HNO_3 крахмал легко набухает и затем растворяется, в то время как целлюлоза лишь незначительно набухает и совсем не растворяется. Когда раствор нитрокрахмала в азотной кислоте выливают в воду, серную или фосфорную кислоту, он выделяется в виде аморфного осадка Если раствор крахмала после 6-часовой выдержки в 10 вес. ч. 97,3%-ной азотной кислоты при 20 °С вылить в 20 вес. ч. воды, выделяется нитрокрахмал, содержащий 11,7—11,9% азота [225, 226].

В промышленности крахмал этерифицируют серно-азотной кислотной смесью, что позволяет получить однородный продукт с высоким содержанием азота. На рис. 149 показаны области кислотных смесей, дающих нитрокрахмал с различным содержанием азота [225] Исследована кинетика нитрования крахмала серно-азотными кислотными смесями [220], установлено влияние типа крахмала на его способность к этерификации [227, 228].

Нитрование крахмала смесью 20% HNO_3 и 80% H_3PO_4 [229], а также парами N_2O_5 [230] или их раствором в хлороформе [231, 232] дает нитрокрахмал с содержанием азота от 13,1 до 14,03%. Израилешвили [233] рассматривает процесс образования нитрокрахмала как *О*-нитрование и указывает, что для получения высоконитрованного нитрокрахмала необходимы нитрующие смеси с высокой концентрацией катиона нитрония NO_2^+.

Запатентован ряд промышленных методов получения нитрокрахмала [231, 234—236] Крахмал, предназначенный для нитрования, освобождают от масляных и пектиновых кислот промывкой разбавленным раствором соды или аммиака и затем водой и

сушат до влажности 0,5%. Для нитрования используют кислотную смесь из 38% HNO_3 и 62% H_2SO_4. За одну операцию нитруют 90 кг крахмала с использованием 360 кг кислотной смеси, нагретой до 32 °С. Во время нитрования поддерживают температуру 38—40 °С. По окончании нитрования нитромассу выливают в воду и выпавший продукт отфильтровывают от кислоты, а затем подвергают стабилизации.

По другому способу крахмал (из картофеля или пшеницы) этерифицируют нитросмесью, состоящей из 50% HNO_3 и 50% H_2SO_4,

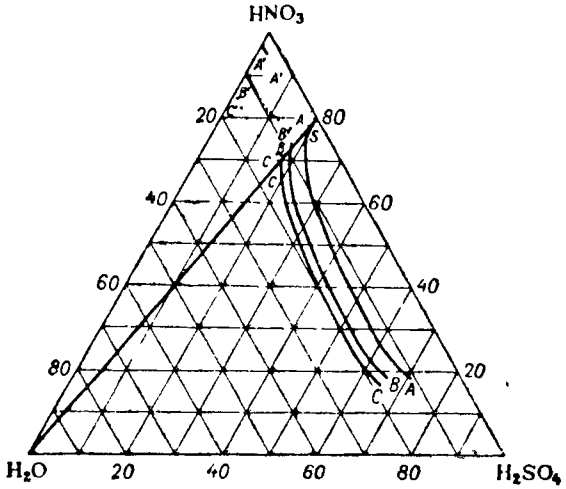


Рис. 149. Области кислотных смесей нитрования крахмала:
AA'—больше 12,75% N, *BB'*—11,1÷12,75% N, *CC'*—9,15÷11,1% N

при 15 °С. Полученный нитроэфир отделяют от отработанной кислоты на фильтрах и подвергают промывке и стабилизации. Промывают нитроэфир большим количеством холодной воды. Стабилизация состоит из предварительной варки продукта в воде при температуре около 80—90 °С в течение нескольких часов и окончательной варки в этиловом спирте с добавлением к массе окиси магния для нейтрализации остаточной кислоты [237].

В работах [238, 239] изучено действие кипящей воды при повышенном давлении на нитрокрахмал и разработан способ стабилизации его путем варки с водой под давлением при 130—135 °С. Соосаждение стабилизированного нитрокрахмала с нитроцеллюлозой увеличивает его стойкость и позволяет применять подобные составы для получения порохов [222].

Предложен способ получения бризантного взрывчатого вещества из влажного нитрокрахмала и сенсибилизирующего водоотнимающего органического соединения (например, натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы).

ЛИТЕРАТУРА

1 Sobrero A, L'Institut, **15**, 53 (1847); C. r, **25**, 121 (1847); Ann der Chem, 64, 398 (1848).
2 Горст А Г., Пороха и взрывчатые вещества, Оборонгиз, 1957.
3 Нобель А, шведск. пат. от 15/VII 1864; англ. пат 1813, 1864; пат. США 57175, 1866.
4 Pennie A M, Explosivstoffe, **10**, № 11, 242 (1962); **11**, № 1, 21; № 12, 261 (1963).
5 Nobel A, Wagner S., Jahresber., **15**, 260 (1869).
6. Нобель А., шведск. пат от 19/IX 1867.
7. Нобель А, англ. пат. 4179, 1875; герм. пат. 4829, 1878.
8 Большая советская энциклопедия, т. 7, М, 1951, стр 634
9 Менделеев Д И, Сочинения, т. IX, Изд. АН СССР, 1949
10. Авербух А, ЖПХ, **39**, № 11, 2613 (1966).
11 Радивановский Н, Порох, пироксилин, динамит и другие взрывчатые вещества, СПб, 1881.
12. Escales R., Nitroglycerin u. Dynamit, Leipzig, 1908
13. Nitro Nobel AB Ökad säkerhet iny anläggyning i Gittorp. Särtryck ur Affärsekonomi or 11/1969 — Edition Industrieekonomi
14. Nathan F. L., Thomson R. A., Rintoul W., англ. пат. 15983, 1901.
15 Schmid A, Z. ges. Schiess- u Sprengstoffw, **22**, 169, 201 (1927); Schmid A., Meissner J., англ пат. 284700, 284701, 299384, 1927.
16 Raczynski S, польск пат 21648, 1935
17. Biazzi M, итал. пат. 332990, франц пат 859029, 1940; пат. США 2438244, 1948
18 Nauckhoff S, Bergström O, Nitroglycerine och Dynamit, Nitroglycerin Aktiebolaget, Gyttorp, 1959; Wetterholm A., Svensk Kem. Tidskrift, **76**, № 11, 606 (1964).
19 Fierz-David M., Fehrlin A. Helv. Chim. Acta, **32**, № 2, 349 (1949).
20 Avogadro di Cerrione L., Chim et ind, 35, 491 (1953).
21 Wafferiws G, Z. ges Schiess- u Sprengstoffw, 28, 203, 247 (1933).
22 Франц. пат 341911, 1904; Glückauf, **40**, 629 (1904); австр пат. 48817, 1911.
23 Nee N., Krampera F., Chem. prumysl., 18 (43), № 11, 614 (1968)
24. Dunstan I., Griffiths J., Harvey S., J. Chem. Soc. (London), **1965**, 1325
25 Hanriot, Ann chim. phys. [5], **17**, 118 (1879).
26 Will W, Ber., **41**, 1107 (1908); Z. ges. Schiess- u. Sprengstoffw., **3**, 324 (1908).
27 Putz C, герм пат. 205752, 225377, 1908
28 Герм пат. 181384, 1905.
29 Герм пат 175751, 1904
30 Пат ФРГ 1160427, 1964
31 Dunstan I, Griffiths J., Harvey S, J. Chem. Soc. (London), **1965**, 1319.
32 Kast H, Z. ges Schiess- u Sprengstoffw, **1**, 225 (1906).
33. Hibbert H, Z. ges Schiess- u. Sprengstoffw., **9**, 83, 126 (1914).
34 Flink J, Z ges. Schiess- u Sprengstoffw, **6**, 124 (1911).
35. Hibbert H, Fuller G, J Am Chem. Soc, 35, 978 (1913), Z. ges Schiess- u Sprengstoffw., **9**, 87, 273, 296 (1914).
36 Urbanski T, Chemistry and Technology of Explosives, v. **2**, Oxford, 1965
37. De Kreuk L. J, Rec. trav chim, **61**, 819 (1942).
38. Urbanski T, Witanowski M, Trans. Faraday Soc, **59**, 1046 (1963).
39 Lewis D T, J Appl. Chem, **3**, 154 (1953)
40 Perkin W, J Chem Soc (London), **55**, 685 (1889).
41 Rinkenbach W. H, Encyclopedia of Chemical Technology (ed. Kirk & Othmer), v. 6, New York, 1951, p. **28.**

42 Yokogawa M, Vrakawa T, Mashitomi S, J Ind Expl Soc Japan, 27, № 6, 355 (1966)
43 Nanckhoff S, Z angew. Chem, 11, 53 (1905), Z ges Schiess- u Sprengstoffw, 6, 124 (1911)
44 Беляев А Ф, Матишко Н Н, ДАН СССР, 30, 629 (1941)
45 Rinkenbach W H, Ind Eng Chem, 18, 1195 (1926)
46 Brunswig H, Explosivstoffe, Leipzig, 1909
47 Kast H, Spreng- u Zündstoffe, Braunschweig, 1921
48 Taylor J, Hall C R. L, J. Phys a Coll. Chem, 51, 593 (1947)
49 Will W, Z ges. Schiess- u. Sprengstoffw, 3, 373 (1908)
50 Наум Ф, Нитроглицерин и нитроглицериновые взрывчатые вещества, Госхимиздат, 1934
51 Шутов Г М, Светлов Б С, Орлова Е Ю, Сб научно-техн конфер МХТИ, М, 1969, стр 76
52 Ochman V, Camera E, Cotti L., Explosivstoff., 8, 120, 148 (1960); Chim e ind, 41, 1064 (1959)
53 Natan F, Rintoul W, J Soc Chem. Ind, 27, 193 (1908)
54 Pascal P, Explosifs, poudres, gaz de combat, Paris, 1925
55 Klassen H J., Humphrys J M, Chem. Eng. Progr, 49, 641 (1953).
56 Hackel J, Roczn. Chem, 16, 323, 366 (1936)
57 Hackel J, Roczn. Chem, 16, 213 (1936).
58 Hay G, Monit Sci, 15, 424 (1885).
59 Hay G, Jahresber, 1885, 1173
60 Vignon L, Boy L, Bull. Soc chim France, [3], 29, 507 (1903).
61 Silberrad O, Farmer R, J. Chem Soc. (London), 89, 1759 (1906)
62 Berl E., Delpy I, Ber, 43, 1421 (1910)
63 Lhoste P, Mém poudres, 37, 149 (1955)
64 Sarson D R, Analyt Chem, 30, 932 (1958)
65 Williams A, Brooks J, Proc Internat Sympos Microchem, Birmingham, 1958, Oxford — London — New York — Paris, 1960
66 Barsotti M, Med lavoro, 45, 544 (1954), C A, 49, № 6, 4294 (1955)
67 Андреев К К, Беспалов Г Н, Научные доклады высшей школы, № 4, 635 (1958)
68 Snelling W, Storm C, Z ges Schiess- u Sprengstoffw, 8, 1 (1913).
69 Urbanski T, Rychter S, C r, 208, 900 (1939)
70 Англ пат 746826, 1956, C A, 50, № 16, 11672 (1956); Huberty I, Bull, 17, № 11, 3597 (1956).
71 Hess Ph., Mitt Art. u Genie wesen, 7, 213 (1876)
72 Encyclopedia of Chemical Technology (ed Kirk & Othmer), v 6, New York, 1951, p 19
73 Andreyev K, Dzerzhnivich A, Z ges Schiess- u Sprengstoffw, 25, 353 (1930)
74 Process Control and Automation, 3, № 8, 275 (1956).
75 Nambo H, J. Ind Expl Soc. Japan, 23, № 2, 76 (1962)
76 Герм пат 171106, 1904; англ пат 13562, 1904
77 Герм пат 249573, 1911
78 Пат США 804817, 1905, англ пат. 20310, 1905, герм пат 181489, 1905
79 Berkovic M, Barak Sch, Explosivstoffe, 12, № 8, 182 (1964)
80 Berkovic M, Explosivstoffe, 12, № 9, 203 (1964)
81 Crater W. C, Ind. Eng Chem, 44, № 9, 2039 (1952)
82 Process Control and Automat, 3, № 8, 275 (1956), Chim et ind, 30, 789 (1956), Engineering, 182, № 4715, 73 (1956), Canad Chem. Process, 41, № 8, 34 (1957), Ind. Chem, 34, № 395, 361 (1958)
83 Berkovic M, Explosivstoffe, 9, № 4, 79 (1961)
84 Ind Chem, 34, № 406, 647 (1958)
85 Cooley R A, Chem et ind, 59, 645, 756 (1945)
86 Тридцатилетие непрерывного способа получения нитроглицерина по методу Шмида — Мейснера, Explosivstoffe, 5, № 4, 65 (1957).

87 Bresser A, Ind. a Chem, 25, № 289 (1949)
88 Crottanelli, Chim. et ind, 28, № 5, 232 (1936).
89 Allan W G, Ind. a. Chem, 25, № 297, 463 (1949).
90 Crater W. C, Ind. Eng Chem, 45, № 9, 1998 (1953).
91 Chem Eng. a Mining Revs (Melbourne), 50, 50 (1958).
92. Chem Ind, 1956, 789, Chem. Age (London), 75, 72 (1956); Engineering (London), 185, 101 (1958)
93 Stettbacher A, Explosivstoffe, 7, 187 (1959).
94 Pennie A M Explosivstoffe, 10, 213 (1962).
95 Англ. пат. 1050581, 1966
96 Nilssen A, пат США 2737522, 1956.
97 Пат. США 2717903, 1955.
98 Пат. США 3111538, 1963.
99 Чехосл пат. 91831, 1957
100 Médard L, Mém poudres, 35, 59 (1953).
101 Пат США 2694404, 1954
102 Франц пат. 1107524, 1954.
103 Le Roux A., Mém. poudres, 35, 65 (1953).
104 Польск пат. 38972, 1956.
105 Англ пат. 989664, 1965.
106 Berkovic M, Explosivstoffe, 12, № 12, 293 (1964)
107 Пат США 2718903, 1955.
108 Англ пат. 734523, 1952
109. Ind Chem., 34, № 395, 36 (1958).
110 Lazari F., Securitas, 47, № 1, 3 (1962).
111 Henry L., C. r., 70, 860 (1870); Ber., 3, 347 (1870); Ann der Chem, 155, 165 (1870).
112 Volney, Z ges Schiess- u. Sprengstoffw., 4, 456 (1909), 5, 361 (1910); пат США 249490, 1881
113 Герм пат. 183400, 1904; бельг. пат. 185513, 1905.
114 Rower F., Z ges Schiess- u. Sprengstoffw, 1, 229 (1906)
115 Henry L., Ann. chim. phys [4], 27, 243 (1872).
116 Champion P, C r., 73, 571 (1871).
117 De Kreuk L J, Rec. trav. chim., 68, 819 (1942)
118 Borteau J, Thomas M, Mém. poudres, 33, 155 (1951).
119 Андреев К К, Термическое разложение и горение взрывчатых веществ, Изд «Наука», 1966.
120 Haoum Ph, Berthmann A, Z. ges Schiess- u. Sprengstoffw, 26, 188 (1931).
121 Oehman V, Camera E, Bourgeois J., Chem. Ztg-Chem. Apparatur, 83, 399 (1959).
122 Oehman V, Camera E., Cotti L., Explosivstoffe 9, 95 (1961).
123 Roth J., Stow F. S., Kouba D. L. and Jr, Ind. Eng. Chem, 50, 1283 (1958).
124 Kekule F. A, Ber., 2, 329 (1869).
125 Wieland H, Sakellaries E, Ber., 53, 201 (1920).
126 Герм пат 310789, 338056, 341720, 1918; 349349, 360445, 1919; 376000, 377268, 384107, 1920, 386687, 410477, 1921; 414376, 1923.
127 Oehman V, Z. Elektrochem, 42, 862 (1936)
128 Франц пат 1114381, 1956; Mém. poudres, 37, 469 (1957).
129 Англ. пат 782063, 1957; C. A, 52, № 1, 732 (1958).
130 Пат ФРГ 1019229, 1957, C., 129, № 20, 5849 (1958).
131 Oehman V, Svensk Kem. Tidskr, 56, 328 (1944).
132 Aubertein P, Mém. poudres, 30, 7 (1948).
133 Haskel J., Kuboszek R, Bull. Acad. Polon. Sci., ser. chim., 8, 143 (1960).
134. Герм. пат. 81664, 1894
135. Багал Л. И., ЖПХ, 36, 12 (1963).
136 Stettbacher A, Z ges Schiess- u. Sprengstoffw, 23, 345 (1928)
137 Wilde P R, Chem. et ind, 30, № 5, 1034 (1933).
138. Tranchant J., Mém. poudres, 37, 121 (1955).

139. Barlow E, Barth R. H, Snow J. E., The Pentaerythritols, New York, 1958
140 Bowden F. P, Yoffe A D, Fast Reactions in Solids, London, 1958
141. Booth A. D., Llewellyn F. J., J. Chem. Soc (London), 1947, 837.
142 Edwards G, Trans Faraday Soc, 49, 152 (1953)
143. Roberts R. N, Dinger R. H, J Phys. Chem, 62, 1009 (1958).
144. Urbanski T, Kwiatkowski B, Roczn. Chem, 13, 740 (1933).
145 Lang F. M, Mem. poudres, 35, 213 (1953).
146 Desvergnes L, Chim el ind., 29, 1263 (1933)
147 Aubertein P., Mém. poudres, 34, 107 (1952); Aubertein P., Verdillon L., Mém poudres, 45, 115 (1963).
148. Roberts R. N., Dinegar R. H, J Phys. Chem., 62, № 8, 1009 (1958).
149 Aubertein P., Rehling R., Mém. poudres, 35, 91 (1953)
150 Di Carlo F. J., Hartigan J., jr., Phillips G. E, Analyt Chem, 36, № 12, 2301 (1964).
151 Fischer G, Z. angew. Chem, 60, 334 (1948).
152 Schmidt A, Z. angew. Chem, 62, 22 (1950)
153. Simecek J., Coll. Czech Chem. Comm., 27, № 2, 362 (1962).
154 Wolfram M. L., Bowel R. S., Maher G. G, J. Am. Chem. Soc., 73, 874 (1951).
155 Urbanski T, Roczn Chem, 25, 257 (1951).
156 Desseigne G, Mém poudres, 30, 127 (1948).
157 Desseigne G, Mém poudres, 32, 137 (1950).
158. Urbanski T., Kwiatkowski B., Miladowski N, Przemysl. Chem., 19, 225 (1935); Z ges Schiess- u. Sprengstoffw., 32, 1 (1937).
159 Aubertein P, Mém poudres, 35, 103 (1953).
160 Robertson A J B, Trans. Faraday Soc, 44, 177 (1948); J. Soc. Chem. Ind, 67, 221 (1948)
161. Makomaski A. H, Darling J. A, US Gov Res. and Developm. Repts, 68, № 20, 123, 124 (1968); пат США 3320883, 1967
162. Лазарев Н Н, Химически вредные вещества, т I, Госхимиздат, 1951.
163 Balatre P, Merlen J., Grandjean L, La presse medicale, 73, 1067 (1949); Plotz M, New York State J Med, 52, 2012 (1952).
164 Schunk J, Arch. exptl Pathol. Pharmakol., 212, 297 (1951); Winsor T, Scott C, Am Heart J, 49, 414 (1955).
165. Namba R, Jamashita T., Tanaka S, J Ind Expl Soc. Japan, 15, 282 (1955)
166 Takada F, J. Ind Expl. Soc. Japan, 22, № 4, 214 (1961).
167. Stettbacher A., Angew. Chem, 41, 716 (1928)
168 Справочник для инженеров по производству взрывчатых веществ, под ред Н Н Ушакова, Госхимтехиздат, 1934, стр 171.
169 Roth J., Z. ges Schiess- u Sprengstoffw, 28, 42 (1933).
170 Desseigne G, Mém poudres, 30, 59 (1948).
171 Gray P., Smith P, J. Chem Soc (London), 1953, 2380.
172 Gray P., Proc. Roy Soc A232, 389 (1955).
173 Гепич А. П, Кустова Л. В, Изв АН СССР, Сер хим, № 4, 752 (1967).
174 Silverwood R, Thomas J., Trans. Faraday Soc., 63, № 10, 2476 (1967).
175 Pay J D, Ogg R. A, jr, J. Phys. Chem, 63, № 9, 1522 (1959).
176 Roig F, Mém poudres, 33, 159 (1951)
177 Desseigne G, Mém. poudres, 39, 147 (1957); Thomas M., Mém. poudres, 39, 159 (1957).
178 Crater W. C, Ind. Eng. Chem., 40, № 9, 2039 (1948).
179 Франц пат 1164368; Mém poudres, 41, 459 (1959).
180 Hofwimmer F, Z ges. Schiess- u Sprengstoffw, 7, 43 (1912)
181. Swan E O, Hayward L D, Canad. J. Chem., 34, № 7, 856 (1956)
182 Brown J. R, Hayward L D, Canad J Chem, 33, № 12, 1735 (1955).
183 Honeyman J, Stening T., J Chem Soc, 1957, 2278.
184. Domonte, Menard, C r, 24, 89, 390 (1847).

185 Соколов Н., согласно Wagner G, Ber., **12**, 688, 698 (1879).
186 Sarrau, Vieile P, Mém poudres, **2**, 126 (1884—1886).
187. Wigner H. J., Ber., **36**, 794 (1903).
188. Taylor C., Rinkenbach N, J. Franklin Inst., **204**, 369 (1927).
189. Médard L., Mém poudres, **33**, 223 (1951).
190. Urbanski T., Roczn Chem., **13**, 399 (1933).
191. Urbanski T., Roczn Chem, **14**, 925 (1934).
192 Urbanski T., Roczn Chem., **15**, 191 (1935).
193 Urbanski T., Roczn. Chem., **16**, 359 (1936); **17**, 585 (1937).
194. Guastalla G., Racciv G., Ind. Chim., 8, 843, 973, 1093, 1370, 1533 (1933).
195 Пат. США 2616919, 1952; 2616920, 1953
196 Tikhanovich, Jahresber. Chem, **1864**, 582; Z. chem. Pharm., **1864**, 482
197. Haywarb L. D, J. Am. Chem Soc., **73**, 1974 (1951); Brown J. R, Haywarb L. D, Canad. J. Chem, **33**, 1735 (1955).
198 Kast H., Angew Chem., **36**, 72 (1923).
199 Соколов Н В, Ж, **11**, 134 (1879).
200 Kunz A., Glber J., Acta Chim. Acad. Hung, **20**, 393 (1959)
201. Lhoste P., Mém poudres, **39**, 191 (1957).
202. Shamgar A., Leibowitz J, J. Org Chem., **25**, № 3, 430 (1960).
203 Honeyman J, Steing T., J. Chem. Soc. (London), **1957**, 2278
204. Honeyman J, Morgan J, Chim. et ind., **39**, 1035 (1953).
205 Roussin S., Mém poudres, **34**, 125 (1953).
206. Закощиков А П, Нитроцеллюлоза, Обороигиз, 1950
207. Ksiazkiewicz S, Kubicki J., Tesiorowski E, Nitrocelulloza, Warszawa, 1961.
208 Miles F. D., Cellulose Nitrate, London, 1955.
209 Braconnot H., Анп. chim phys., **52**, 290 (1833); Ann. der Chem., **17**, 249 (1833).
210 Pelouze J. H, C r, **7**, 713 (1838).
211 Schönbein C. F, Sitzungsber. Naturforsch. Ges Basel, **7**, 26 (1846).
212 Abel F., Proc. Roy. Soc, **156**, 269 (1866); **157**, 181 (1867); J. Chem. Soc (London), **20**, 310, 340 (1867).
213 Пат. США 3311513, 1967.
214 Менделеев Д. И, Морской сборник, **158**, 38 (1895); **171**, 33; **172**, 39 (1896).
215 Cloetens G, Explosifs, **19**, 58 (1966)
216 Cloetens G, Explosifs, **19**, 90, 117 (1966).
217 Urbanski T, Explosivstoffe, **16**, № 9, 199, 200 (1968).
218 Klein R., Menster M, J. Am Chem Soc., 73, № 12, 5888 (1951)
219 Le Roux A, Mém poudres, **33**, 211 (1951); Shaish Z. A, Studies on Nitration of Starch, Zürich, 1955.
220 Kunz A, Toth J, Acta Chem Acad. Scl. Hung, **13**, 385 (1958).
221. Reinhardt L., Sieper G., Zimmermann V., Staerke, **16**, № 4, 107 (1964)
222. Igbal A, Karimullah, Pakistan J. Sci. Res, **6**, № 4, 133 (1954); C. A, **49**, № 22, 16436 (1955).
223. Smolenski D, Strzondala J, Zeszyty Nauk Politechn Wroclaw, № 4, Chem № 1, 49 (1954).
224 Urbanski T., Roczn. Chem., **12**, 276 (1932); **13**, 221 (1933); Z. Schiess- u Sprengstoffw, **30**, 98 (1935).
225 Hackel J., Urbanski T, Roczn. Chem, **12**, 276 (1932); Z. ges. Schiess- u Sprengstoffw., 28, 35 (1933).
226 Kunz A, Toth J, Magyar Kém Folyòirat, **63**, № 8, 201 (1957).
227 Staudinger H., Eilers H, Ber, **69**, 819 (1936).
228 Staudinger H, Husemann E., Ann. der Chem., **527**, 195 (1937); Ber, 71, 1057 (1938).
229 Berl E., Kunze W., Angew Chem, **45**, 669 (1932)
230 Urbanski T., Janiszewski Z., Roczn. Chem, **17**, 384 (1937).

231 Caesar G, Goldfrank M, J Am Chem Soc, **68**, 372 (1946); Caesar G V, Gruenhut N. S, Cushing M L, ibid., **69**, 617 (1947), Gruenhut N S, Cushing M L., Caesar G V, ibid, **70**, 424 (1948); пат США 2400287, 1946
232 Vollmert B, Makromol Chem, **6**, 78 (1951)
233 Izraelshvili Sh, Nature, **165**, 686 (1950)
234 «Nitrokemia» Ipartelepek, венг. пат 121180, 1939, Kunz A, герм пат 691154, 1940, Oliver S, венг пат 123989, 1940
235 Пат ФРГ 1052389 1958—1959
236 Davis T L, The Chemistry of Powder and Explosives, New York, 1943
237 Ashford W, Cook L, Hibbert H, Canad J Res, **24B**, 238 (1946).
238 Mustafa A, Explosivstoffe, **11**, № 8, 168 (1963)
239. Mustafa A, Dawoud A, Explosivstoffe, **12**, № 10, 227 (1964); **14**, № 11, 241 (1966)
240 Пат США 2860041, 1958.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Окраска нитросоединений в растворах щелочей

Нитросоединение	Раствор нитросоединения в ацетоне		Раствор нитросоединения в спирте — 10% раствор КОН
	10% раствор КОН	10 % раствор NH_4OH (или NH_3)	
Нитробензол	Фиолетовый (при следах динитробензола)	Розовый	Розовыи
1,2- Динитробензол	Малиновый	—	—
1,3- Динитробензол	Красио-фиолетовый	Бледно-красиый	Коричневый
1,4- Динитробензол	Нет окраски	—	—
1-Хлор-2,4-динитробензол	Красиый, малиновый, от CH_3COOH вишнево-красный	—	—
1-Хлор-3,5-динитробензол	Синеватый, переходит в фуксиново-красный	—	—
1,3,5-Тринитробензол	Кровяно-красный	—	—
м- и *п*-Нитротолуол		Окраски не дают	
2,4-Динитротолуол	Ярко-синии	Не окрашивается	Светло-голубой
2,6-Динитротолуол	Ярко-красный с синеватым отливом	То же	Светло-красный
2,4,6-Тринитротолуол	Темно-красный	Темно-красный	Темио-коричневый
2,3,4-Тринитротолуол	—	Зеленый, переходящий в красный	—
2,4,5-Тринитротолуол	—	Темно-синий, переходящий в красный	—
Тринитроксилол техиический	Черный, затем темио-фиолетовый	Темно-коричневый	Темио-коричневый
2,4,6-Тринитроксилол	Темно-зеленый	—	—
2,3,5-Тринитроксилол	Красно-бурый	—	—
2,4,6-Тринитроэтилбензол	Красный	—	—
α-Динитронафталин	Сииевато-красиый	—	—
Тринитронафталин технический	Красно-коричневый	Красно-коричневый	Желто-красиый

Продолжение

Нитросоединение	Раствор нитросоединения в ацетоне		Раствор нитросоединения в спирте — 10% раствор КОН
	10% раствор КОН	10% раствор NH_4OH (или NH_3)	
1,2-Нитрофенол	Желтоватый	—	—
1,3-Нитрофенол	Красновато-желтый	—	—
1,4-Нитрофенол	Светло-желтый	—	—
2,4-Динитрофенол	Желтоватый	—	—
Тринитрофенол	Оранжевый	—	—

Приложение 2

Требования, предъявляемые к технической серной кислоте

Показатели	Кислота разбавленная		Кислота концентрированная				Олеум	
	камерная	башенная	башенная	контактная	перегенерированной кислоты	регенерированной кислоты	для нитрования	для прочих целей
Содержание моногидрата, %, не менее . . .	65,0	75,0	90,5	92,5	91,0	75,0	—	—
Содержание свободного серного ангидрида, %, не менее . .	—	—	—	—	—	—	20,0	18,5
Содержание прокаленного остатка, %, не более	—	—	0,4	—	0,2	0,2	0,2	0,15
Содержание железа, %, не более	—	—	—	—	—	—	0,04	—
Содержание нитросоединений, %, не более . .	—	—	—	—	0,2	0,4	—	—
Содержание N_2O_3, %, не более	0,01	0,03	0,07	—	0,01	0,05	—	—

Примечание. В купоросном масле, получаемом при концентрации отработанной кислоты в трехкамерном концентраторе, допускается содержание компонентов (%):

Моногидрат, не менее	95
Окислы азота (в пересчете на N_2O_3), не более	0,01
Прокаленный остаток, не более	0,20
Нитропродукты, не более	0,20

Приложение 3

Требования, предъявляемые к технической азотной кислоте

Показатели	Слабая азотная кислота		Крепкая азотная кислота		Кислотный меланж	
	I сорт	II сорт	I сорт	II сорт	I сорт	II сорт
Содержание HNO_3, %, не менее	49	60	98	96	89,0	87,0
Содержание окислов азота (N_2O_3), %, не более . . .	—	—	0,3	0,4	0,4	0,6
Содержание серной кислоты, %, не более	—	—	Не более 0,1	0,2	Не менее 7,5	7,5
Содержание твердого остатка, %, не более	0,07	0,05	0,05	0,07	0,12	0,15
Содержание воды, %, не более	—	—	—	—	3,0	4,5

Приложение 4

Температура затвердевания сплавов 2,4-динитротолуола с *п*-мононитротолуолом

Содержание 2,4-динитротолуола в сплаве, %	Температура затвердевания, °С	Содержание 2,4-динитротолуола в сплаве, %	Температура затвердевания, °С
100	69,54	50	28,65
90	62,45	40	31,1
80	55,41	30	36,95
70	47,3	20	42,5
60	37,8	10	47,35
55	33,45	0	51,25

Приложение 5

Температура затвердевания сплавов 2,4,6-тринитротолуола с 2,4-динитротолуолом

Содержание 2,4,6-тринитротолуола в сплаве, %	Температура затвердевания, °С	Содержание 2,4,6-тринитротолуола в сплаве, %	Температура затвердевания, °С
100	80,35	40	50,35
90	74,40	30	55,65
70	61,50	20	61,00
60	54,30	10	65,70
55	50,49	0	69,54

Приложение 6

Температура затвердевания сплавов технического тринитротолуола с динитротолуолом

Содержание тринитротолуола в сплаве, %	Температура затвердевания, °С	Содержание тринитротолуола в сплаве, %	Температура затвердевания, °С	Содержание тринитротолуола в сплаве, %	Температура затвердевания, °С
0	56	41,0	36	68,8	58
2,7	55	44,4	37	70,0	59
5,9	54	45,9	38	71,2	60
9,0	53	47,1	39	72,5	61
10,9	52	48,2	40	73,8	62
12,9	51	49,4	41	75,0	63
14,9	50	50,5	42	76,5	64
16,9	49	51,6	43	78,0	65
19,0	48	52,7	44	78,5	66
21,1	47	53 7	45	81,3	67
22,8	46	54,8	46	83,1	68
24,4	45	55,9	47	85,0	69
25,9	44	57,1	48	87,0	70
27,3	43	58,3	49	89,0	71
28,6	42	59,4	50	90,7	72
29,8	41	50,5	51	92,1	73
31,2	40	61,7	52	93,6	74
32,5	39	62,8	53	95,0	75
33,9	38	63,9	54	96,8	76
35,0	37	65,0	55	98,6	77
36,3	36	66,2	56	100	78
37,5	35	67,3	57		

Приложение 7

Плотность тринитротолуола при различных температурах

Температура, °С	Плотность, г/см³	Удельный объем, см³/г	Температура, °С	Плотность, г/см³	Удельный объем, см³/г
Твердый тринитротолуол			75	1,5671	0,6381
			78	1,5149	0,6601
25	1,6407	0,6095	79,5	1,4982	0,6672
40	1,6369	0,6109			
50	1,6318	0,6128	Жидкий тринитротолуол		
55	1,6305	0,6133			
60	1,6299	0,6135	81	1,4638	0,6832
65	1,6274	0,6145	82	1,4634	0,6833
70	1,6242	0,6157	88	1,4584	0,6857
72	1,6151	0,6192	93	1,4516	0,6889

Приложение 8

Растворимость изомеров тринитротолуола в этиловом спирте, г/100 г спирта

Температура, °С	α (2,4,6)-Тринитротолуол	γ (2,4,5)-Тринитротолуол	β (2,3,4)-Тринитротолуол	Температура, °С	α (2,4,6) Тринитротолуол	γ (2,4,5) Тринитротолуол	β (2,3,4)-Тринитротолуол
25	1,5	1 4	1 9	50	1,6	4,2	5,4
30	1,8	1,7	2,4	55	6,1	5,9	6,9
35	2,3	2,1	2,9	60	8,3	7,3	8,5
40	2,9	2,7	3,5	65	11,4	8,5	11,0
45	3,7	3,4	4.5	70	15,5	12,7	14,7

Приложение 9

Растворимость изомеров тринитротолуола в смеси бензола и спирта при 25 °С (г/100 г растворителя)

Изомер тринитротолуола	Соотношение бензола и спирта			
	1 : 1	1 . 2	1 : 3	1 : 9
2,4,6-	20,4	8,7	5,3	2,5
2,4,5-	12,2	6,6	4,7	2,3
2,3,4-	9,5	6,4	4,7	2,9

Приложение 10

Влияние света на температуру затвердевания и чувствительность 2,4,6-тринитротолуола к удару

Время экспозиции, ч	Температура затвердевания, °С	Чувствительность к удару (P=10 кгс, h=25 см, навеска 0,03 г), % взрывов	Температура вспышки, °С
0	80,1	10	295—298
65	79,3	6	295—298
165	78,7	20	293—295
300	78,3	24	293—295
450	76,7	32	285—290
512	76,4	30	280—285

Приложение 11

Взрывчатые свойства смесей тротила с гексогеном и алюминиевой пудрой

Состав смеси	Температура заливки, °С	Плотность литого сплава, г/моль	Скорость детонации, м/с	Бризантность по Касту, мм	Объем газов, л/кг	Теплота взрыва, ккал/кг	Температура взрыва, °К	Фугасность, мл	Чувствительность к удару (P=10 кгс) см
Тротил—гексоген									
90:10	82	1,62	7070	4,4	—	—	—	316	24
80:20	82	1,63	7210	4,5	—	—	—	320	12
70:30	82	1,64	7420	4,7	—	—	—	353	8
60:40	82	1,67	7510	4,9	—	—	—	357	10
50:50	—	1,70	7570	5,1	791	1180	3820	368	12
40:60	—	1,70	7670	5,2	830	1200	3910	388	8
Тротил — гексоген — алюминий									
70:15:15 . .	85	1,72	6960	4,5	—	—	—	—	24
50:25·25 . .	85	1,85	7680	4,9	—	—	—	397	24
50:20:30 . .	85	1,80	7400	4,7	—	—	—	—	24
40:45:15 . .	90	1,79	7500	5,3	—	—	—	478	24
Тротил — алюминий 90:10 . . .	85	1,65	6590	4,4	730	1195	3800	416	12

Приложение 12

Температура затвердевания сплавов мононитробензола с техническим динитробензолом

Содержание мононитробензола, %	Температура затвердевания, °С	Содержание мононитробензола, %	Температура затвердевания, °С
0	80,8	2,50	78,40
0,25	80,5	2,75	78,20
0,50	80,2	3,00	77,90
0,75	79,95	3,50	77,40
1,00	79,7	4,00	76,90
1,25	79,45	4,50	76,45
1,50	79,25	5,00	76,00
1,75	79,00	5,50	75,60
2,00	78,80	6,00	75,20
2,25	78,60	8,00	73,60
		10,00	72,20

Приложение 13

Плотность мононитробензола в зависимости от содержания в нем динитробензола при 15 °С

Содержание динитробензола, %	Плотность, г/см³	Содержание динитробензола, %	Плотность, г/см³	Содержание динитробензола, %	Плотность, г/см³
0,0	1,206	6,5	1,223	16	1,245
0,5	1,208	7,0	1,224	17	1,248
1,0	1,210	7,5	1,225	18	1,251
1 5	1,211	8,0	1,226	19	1,254
2,0	1,212	8,5	1,227	20	1,257
2,5	1,213	9,0	1,228	21	1,259
3,0	1,214	9,5	1,229	22	1,261
3,5	1,215	10,0	1,230	24	1,265
4,0	1.216	11,0	1,232	25	1,268
4 6	1,217	12	1,234	26	1,271
5,0	1,218	13	1,237	27	1,272
6,5	1,220	14	1,240	28	1,273
6,0	1,222	15	1,243	29	1,275
				30	1,280

Приложение 14

Теплота горения и образования нафталина и его нитропроизводных

Вещество	Теплота горения, ккал		Теплота образования, ккал/моль
	при V=const	при P=const	
Нафталин	1230,33	1229,17	—11,6
1-Нитронафталин	1189,35	1190,09	—7,3
1,5-Динитронафталин	1153,48	1152,61	—3,6
1,8-Динитронафталин	1154,74	1153,87	—4,8
1,3,8-Тринитронафталин	1119,75	1117,86	—2,9
1,4,6-Тринитронафталин	1122,72	1120,83	—5,8
1,3,6,8-Тетранитронафталин	—	—	—1.6

Приложение 15

Температура плавления сплавов 1.5- и 1,8-динитронафталина

Содержание 1,5-динитронафталина, %	Температура плавления, °С		Содержание 1,5-динитронафталина, %	Температура плавления, °С	
	начальная	конечная		начальная	конечная
100,0	215	215	33,3	148	155
90,9	195	206	22,1	145,5	145,5
78,9	183	200	90,1	149	161
66,7	183	193	0	170	171
50,0	183	185			

Приложение 16

Растворимость изомеров тринитроксилола и ксилолового масла в различных растворителях

Растворитель	Изомер	Температура, °С														
		10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80
Бензол	2,4,6-Тринитро-*м*-ксилол	0,7	0,8	1,0	1,2	1,4	1,7	2,1	2,5	3,0	3,6	4,4	5,1	5.9	—	—
	2,3,6-Тринитро-*п*-ксилол	—	3,3	4,4	5,5	6,9	8,4	10,2	11,9	13,8	16,2	19,3	—	—	—	—
Толуол	2,4,6-Тринитро-*м*-ксилол	0,6	0,7	0,9	1,1	1,3	1,5	1,8	2,1	2,5	3,0	3,7	4,5	5,4	6,5	7,7
	2,3,6-Тринитро-*п*-ксилол	2,1	2,7	3,4	4,4	5,1	6,0	7,0	8,3	9,8	11,2	13,6	16,5	19,2	22,1	26,5
Ацетон	2,4,6-Тринитро-*м*-ксилол	0,8	1,0	1,2	1,5	1,9	2,4	2,8	3,5	4,3	5,1	—	—	—	—	—
	2,3,6-Тринитро-*п*-ксилол	6,2	7,2	8,8	10,4	12,1	14,4	16,8	19,3	21,9	24,5	—	—	—	—	—
Спирт 96%-ный	2,4,6-Тринитро-*м*-ксилол	—	—	0,01	0,03	0,06	0,08	0,11	0,14	0,17	0 21	0,27	0,35	0,43	0,51	0,60
	2,3,6-Тринитро-*п*-ксилол	0,13	0,16	0,2	0,3	0,4	0.5	0,6	0,8	1,0	1,4	1,7	2,1	2,7	3,2	3,7
	Ксилиловое масло	—	—	8,9	10,8	12,8	15,3	18,5	22,2	27,5	43,6	51,6	—	—	—	—
Смесь 20% бензола и 80% автобензина	2,4,6-Тринитро-*м*-ксилол	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,1	0,13	0,17	0,22	0,27	0,34	0,42	0,56	—	—
	2,3,6-Тринитро-*п*-ксилол	0,11	0,14	0,17	0,22	0,28	0,36	0,45	0,57	0,8	1,0	1,2	1,3	1,4	—	—
	Ксилиловое масло	—	—	—	6,7	7,5	8,7	10,1	11,9	14,1	16,0	18,5	21,3	25,5	31,1	—
Смесь 30% бензола и 70% автобензина	2,4,6-Тринитро-*м*-ксилол	0,10	0,12	0,15	0,18	0,23	0,27	0,37	0,48	0,56	0,70	0,87	—	—	—	—
	2,3,6-Тринитро-*п*-ксилол	—	0,22	0,32	0,41	0,53	0,69	0,90	1,08	1,33	1,58	2,0	—	—	—	—
	Ксилиловое масло	—	11,7	13,5	15,4	17,5	19,9	22,4	26,1	30,0	34,8	40,3	46,2	52,5	—	—

Приложение 17

Теплоты образования и сгорания некоторых органических веществ (исходные и промежуточные материалы для порохов и взрывчатых веществ)

Вещество	Формула	Молекулярный вес	Теплота сгорания (V = const)		Теплота образования		
			ккал/моль	ккал/кг	Q, ккал/кг	q_V, ккал/моль	q_p, ккал/моль
Акардит I, асимметричный (дифенилмочевина)	$C_{13}H_{12}ON_2$	212,24	1 605,4	7 564	103,9	22,0	26,4
Акардит 2 (N-метил-N, N-дифенилмочевина)	$C_{14}H_{14}ON_2$	226,27	1 771,4	7 829	77,3	17,5	22,4
Акардит 3 (N-этил-N, N-дифенилмочевина)	$C_{15}H_{16}ON_2$	240,29	1 923	8 002	115,1	27,7	33,2
Аиизол	C_7H_8O	108,13	904	8 360	224,2	24,2	26,8
Аиилин	C_6H_7N	93,12	810	8 700	—104,3	—9,7	—7,4
Ацетон	C_3H_6O	58,08	427,2	7 355	989	57,4	59,4
Бензол	C_6H_6	78,11	780	9 982	—166,6	—13	—11,3
Глицерин	$C_3H_8O_3$	92,09	395,5	4 295	1 700	156,6	159,8
Дибутилфталат	$C_{16}H_{22}O_4$	278,34	2 055	7 383	698	191,9	199,5
Диметиланилин	$C_8H_{11}N$	121,18	1 142,7	9 429,8	—158,52	—19,21	—15,73
2,4-Динитроанизол	$C_7H_6O_5N_2$	198,13	821,4	4 145,7	198,5	39,3	43,1
2,6-Динитроанизол		198,13	820,7	4 142	202,2	40,0	43,8
2,4-Динитротолуол	$C_7H_6O_4N_2$	182,13	848,7	4 660	65,9	12,0	15,5
2,6-Динитротолуол		182,13	854,4	4 691	34,8	6,3	9,8
Диоксан	$C_4H_8O_2$	88,10	561,2	6 370	964	84,9	87,8
Дифенииламин (раствор)	$C_{12}H_{11}N$	169,22	1 537	9 083	—291	—37,4	—32,9
Дифенилнитрозамин	$C_{12}H_{10}ON_2$	198,22	1 526	7 700	—304,7	—60,4	—56,6
Дихлорэтан	$C_4H_4Cl_2$	98,97	296,5	2 396	374,4	37,1	38,8
Диэтиленгликоль	$C_4H_{10}O_3$	106,18	568,2	3 354	1 371	145,5	149,3
Диэтилфталат	$C_{12}H_{14}O_4$	222,23	1 422	6 400	804	178,7	183,9
Камфора	$C_{10}H_{16}O$	152,23	1 411	9 271	453	69	73,9
м-Ксилол	C_8H_{10}	106,16	1 087	10 239	25,4	2,8	5,7

Вещество	Формула	Молекулярный вес	Теплота сгорания (V = const)		Теплота образования		
			ккал/моль	ккал/кг	Q, ккал/кг	q_V, ккал/моль	q_p, ккал/моль
Маннит	$C_6H_{14}O_6$	182,17	723	3 969	1 722	313,7	319 5
Метиловый спирт	CH_4O	32,4	173,5	5 415	1 732	55,5	57
Триметилолметилметан	$C_5H_{12}O_3$	120,15	650,6	5 847	1 438	172,8	177,2
Мочевина	CH_4ON_2	60,06	153,3	2 530	1 249	75,7	77,7
Нафталин	$C_{10}H_8$	128,16	1 232	9 616	—172,4	—22,1	—19,8
2-Метил-2-нитропропандиол	$C_4H_9O_4N$	135,12	548	4 057	974,7	131,7	135,8
Нитрат гуанидина	$CH_6O_3N_4$	122,09	209,5	1 716	712,8	87,0	90,8
Нитрат мочевины	$CH_5O_4N_3$	123,07	131,9	1 071,7	1 063	130,9	134,4
Нитроаминогуанидии	$CH_5O_2N_5$	119,09	268	2 250	—43,4	—5,2	—1,7
Нитрогуанидин	$CH_4O_2N_4$	104,07	210,6	2 023	177,6	18,5	21,4
Нитроизобутилглицерии	$C_4H_9O_5N$	151,12	507,9	3 361	1 138	172	176,4
Нитрометан	CH_3O_2N	61,04	175,9	2 881	318,3	19,4	21,1
Нитромочевина	$CH_3O_3N_3$	105,06	130,8	1 245	613,7	64,5	67,1
2-Нитро-2-этилпропандиол	$C_5H_{11}O_4N$	149,15	703,7	4 718	923,2	137,7	142,3
Пентаэритрит	$C_5H_{12}O_4$	136,15	661	4.855	1 573	214,1	218,7
Стеариновая кислота	$C_{18}H_{36}O_2$	284,47	2 703	9 503	718	204,2	215,2
Толуол	C_7H_8	92,13	932,8	10 125	—50,0	—4,6	—2,3
Триэтиленгликоль	$C_6H_{14}O_4$	150,17	851	5 667	1 236	185,7	190,9
Уротропин	$C_6H_{12}N_4$	140,19	1 004,6	7 166	—252,5	—35,4	—30,8
Фенол	C_6H_6O	94,11	730,7	7 764	382,7	36,0	38,0
Централит 1	$C_{15}H_{20}ON_2$	268,35	2 254	8 400	72,3	19,4	26,1
Централит 2	$C_{15}H_{16}ON_2$	240,29	1 942	8 081	36	8,7	14,2
Централит 3	$C_{16}H_{18}ON_2$	254,32	2 094	8 233	71,5	18,2	24,3
Эритрит	$C_4H_{10}O_4$	122,12	500,2	4 096	1 748	213,4	217,5
Этилеигликоль	$C_2H_6O_2$	62,07	285,2	4 594	1 698	105,4	107,7
Этиловый спирт	C_2H_6O	46,07	326,2	7 081	1 396	64,3	66,3
Этиловый эфнр	$C_4H_{10}O$	74,12	650,5	8 776	851	63,1	66,3
Триметилолэтилметан	$C_6H_{14}O_3$	134,17	863,5	6 436	1 294	173,2	178,1

Приложение 18

Теплота образования и сгорания взрывчатых веществ

Взрывчатое вещество	Формула	Молекулярный вес	Теплота сгорания (V = const)		Теплота образования		
			ккал/моль	ккал/кг	Q_V, ккал/кг	q_V, ккал/моль	q_p, ккал/моль
Динитроэтан	$C_2H_4O_4N_2$	120	284,6	2370	320,6	38,5	41 4
Гликольдинитрат	$C_2H_4O_4N_2$	152	268	1764	360 4	54,8	58,3
Этилендинитрамин	$C_2H_6O_4N_4$	150	370	2465	133	20	24
Этилендиаминдинитрат	$C_2H_{10}O_6N_4$	186	376	2020	803,6	149,6	155,4
Глицериитринитрат	$C_3H_5O_9N_3$	227	368,6	1623	362,3	82,3	87,2
Циклотриметилентринитрозамии	$C_3H_6O_3N_3$	174	557,3	3200	—417,4	—72,7	—68,3
Гексоген(циклотриметилентринитрамин)	$C_3H_6O_6N_6$	222	507	2282	—100,4	—22,3	—17,1
Динитродиметилоксамид	$C_4H_6O_6N_4$	206	512	2485	322,2	66,4	71,1
Нитроизобутилглицериитриинитрат	$C_4H_6O_{11}N_4$	286	530	1856	167,8	48,0	54,1
Эритриттетранитрат	$C_4H_6O_{12}N_4$	302	467	1546	369,2	111,5	117,9
2-Метил-2-нитропропаидиолдинитрат	$C_4H_7O_8N_3$	225	529	2349	371,2	83,6	88,8
Дигликольдинитрат	$C_4H_8O_7N_2$	196	549	2798	496,5	97,4	102,3
Дина	$C_5H_8O_8N_4$	240	578	2409	282,7	67,7	73,5
Тэн(пентаэритриттетранитрат)	$C_5H_8O_{12}N_4$	316	620	1962	379,5	120,0	127,0
Нитро-2-этилпропандиолдинитрат	$C_5H_9O_8N_3$	239	694	2900	336,1	80,4	86,2
Триметилолметилметаитринитрат	$C_5H_9O_9N_3$	255	674	2644	389,5	99,4	105,5
Тринитрохлорбензол	$C_6H_2O_6N_3Cl$	247,6	646	2609	—36,2	—9,2	—5,5
Тринитробензол	$C_6H_3O_6N_3$	213	660	3099	23,5	5,0	8,5
Пикриновая кислота	$C_6H_3O_7N_3$	229	618	2696	208,9	47,8	51,55
Тринитрорезорцин	$C_6H_3O_8N_3$	245	566	2310	404,8	99,2	103,3
Тетранитроанилин	$C_6H_3O_8N_5$	273	659	2411	25,4	6,9	11,5
Динитробензол	$C_6H_4O_4N_2$	168	696	4142	17 1	2,9	5,8
Тринитроаиилин	$C_6H_4O_6N_4$	228	686	3008	57,5	13,1	17,2
Тринитрофенилгидразии	$C_6H_5O_6N_5$	243	747	3074	—59,7	—24,5	—9,9
Пикрат аммония	$C_6H_6O_7N_4$	246	679	2760	354,8	87,3	91,9
Нено	$C_6H_8O_{12}N_6$	356	715	2007	335,1	119,4	126,9
Маннитгексанитрат	$C_6H_8O_{18}N_6$	452	684	1512	342,8	150,5	159,8
Триметилолэтилметантринитрат	$C_6H_{11}O_9N_3$	269	829	3081	394,3	106,1	112,8
Тротил	$C_7H_5O_6N_3$	227	817	3596	44,6	10,1	14,2
Тринитрокрезол	$C_7H_5O_7N_3$	243	772	3175	226,7	55,1	59,5
Тринитроанизол	$C_7H_5O_7N_3$	243	795	3269	132,0	32,1	36,5
Тетрил	$C_7H_5O_8N_5$	287	840	2926	—46,2	—13,3	—8,0
Тринитрофенилгликольнитрат	$C_8H_6O_{10}N_4$	318	894	2811	189,8	60,4	66,2
Ксилол	$C_8H_7O_6N_3$	241	971	4025	74,3	17,9	22,5
Тринитроэтилбензол	$C_8H_7O_7N_3$	257	946	3680	164,2	42,2	47,4

Взрывчатое вещество	Формула	Молекулярный вес	Теплота сгорания (V=const)		Теплота образования		
			ккал/моль	ккал/кг	Q_V, ккал/кг	q_V, ккал/моль	q_p, ккал/моль
Тринитрофенилэтилнитраамин	$C_8H_7O_8N_5$	301	990	3289	—6,4	—1,9	3,9
Тринитромезитилен	$C_9H_9O_6N_3$	255	1126	4412	94,5	24,1	29,3
Тринитрофенилтриметилнитраамин	$C_9H_9O_{12}N_9$	435	1190	2734	—91,7	—39,9	—31,2
Тетранитронафталин	$C_{10}H_4O_8N_4$	308	1085	3522	—32,5	—10,0	—5,4
1,3.8-Тринитронафталин	$C_{10}H_5O_6N_3$	263	1121	4259	—44,7	—11,8	—7,7
1,4,5-Тринитронафталин	$C_{10}H_5O_6N_3$	263	1124	4270	—55,5	—14,6	—10,1
1,5-Динитронафталин	$C_{10}H_6O_4N_2$	218	1154,7	5293	—54,6	—11,9	—8,4
1,8-Динитронафталин	$C_{10}H_6O_4N_2$	218	1156,0	5299	—60,5	—13,2	—9,7
Дипентаэритритгексанитрат	$C_{10}H_{16}O_{19}N_6$	524	1276	2434	389,5	204,2	216,1
Гексил	$C_{12}H_5O_{12}N_7$	439	1315	2994	—41,2	—18,1	—11,1
Дитетрил	$C_{14}H_8O_{16}N_{10}$	572	1630	2849	—77,0	—44,1	—34,2

Приложение 19

Физико-химические константы бризантных взрывчатых веществ, а также исходных продуктов и полупродуктов их синтеза

Численные значения констант округлены и предназначены для использования при обычных технологических расчетах. В скобках указаны температуры, при которых определены соответствующие значения.

Взрывчатое вещество	Формула	Молекулярный вес	Температура, °С		Плотность, г/см³	Теплоемкость при 25 °С, ккал/(кг·°С)
			плавления	кипения при 760 мм рт. ст.		
Бензол	C_6H_6	78,1	5,58	80,1	0,879	0,151
Толуол	$C_6H_5CH_3$	92,1	—95,0	110,6	0,867	0,408
о-Ксилол	$C_6H_4(CH_3)_2$	106,1	—25	144	0,881	0,423
м-Ксилол	$C_6H_4(CH_3)_2$	106 1	—47,4	139 3	0,867	0,413
п-Ксилол	$C_6H_4(CH_3)_2$	106.1	—13,2	138 5	0,861	0,414
Этилбензол	$C_2H_5C_6H_5$	106.1	—94,4	136,2	0,864	—
Нафталин	$C_{10}H_8$	128.1	80,2	217,9 (возгоняется)	1,152	0,308
Дифенил	$(C_6H_5)_2$	154,2	69,5	254,9	0 992 (73 °С)	0,306
Метиловый спирт	CH_3OH	32,0	—97,8	64,7	0,792	0,609
Этиловый спирт	C_2H_5OH	46,1	—112	78,4	0,789	0,579
Гликоль	$OHCH_2CH_2OH$	62,0	—15,6	197,4	1,113 (10 °С)	—
Глицерин	$OHCH_2CH(OH)CH_2OH$	92,1	17,9	290	1,261	0,525
Фенол	C_6H_5OH	94,1	42,5	181,4	1,071	0,561
Хлорбензол	C_6H_5Cl	112,5	—45,2	132,1	1,107	0,311
Мочевина	NH_2CONH_2	60,0	132,7	Разлагается	1,335 1,022	0,371
Анилин	$C_6H_5NH_2$	93,1	—6,2	184,4	1,204	0,512
Нитробензол	$C_6H_5NO_2$	123,1	5,7	210,9		0,360 (0 °С)

Взрывчатое вещество	Формула	Молекулярный вес	Температура, °С		Плотность, г/см³	Теплоемкость при 25 °С, ккал/(кг·°С)
			плавления	кипения при 760 мм рт. ст.		
о Динитробензол	$C_6H_4(NO_2)_2$	168,1	116,5	319	1,59 (18 °С)	—
м Динитробензол	$C_6H_4(NO_2)_2$	168,1	89,7	302	1,575	—
п-Динитробензол	$C_6H_4(NO_2)_2$	168,1	172,1	309	1,625	—
1,3,5-Тринитробензол	$C_6H_3(NO_2)_3$	213,1	123,25	Разлагается	1,688	—
о-Нитротолуол	$NO_2C_6H_4CH_3$	137,1	−10,6	222	1,163 (20 °С)	—
м-Нитротолуол	$NO_2C_6H_4CH_3$	137,1	15,5	231	1,160 (18 °С)	—
п-Нитротолуол	$NO_2C_6H_4CH_3$	137,1	51,9	237,7	1,139 (55 °С)	—
2,4-Динитротолуол	$(NO_2)_2C_6H_3CH_3$	182,1	69,95	—	1,32 (71 °С)	0,33
2,6-Динитротолуол	$(NO_2)_2C_6H_3CH_3$	182,1	65,1	Кипит с разл. при 300 °С	1,28 (111 °С)	—
3,4-Динитротолуол	$(NO_2)_2C_6H_3CH_3$	182,1	58,5	То же	1,259 (111 °С)	—
2,3-Динитротолуол	$(NO_2)_2C_6H_3CH_3$	182,1	59,23	»	1,263 (111 °С)	—
3,6(2,5)-Динитротолуол	$(NO_2)_2C_6H_3CH_3$	182,1	59,5	»	1,282 (111 °С)	—
3,5-Динитротолуол	$(NO_2)_2C_6H_3CH_3$	182,1	92,1	»	1,277 (111 °С)	—
2,4,6-Тринитротолуол	$(NO_2)_3C_6H_2CH_3$	227,1	80,85	Взрывается при 280 °С	1,663 1,467 (81 °С)	0,328
2,4,5(3,4,6) Тринитротолуол	$(NO_2)_3C_6H_2CH_3$	227,1	102,3	Взрывается при 290 °С	1,620	—
2,3,4-Тринитротолуол	$(NO_2)_3C_6H_2CH_3$	227,1	110,3	—	1,620	—
2,3,6-Тринитротолуол	$(NO_2)_3C_6H_2CH_3$	227,1	109,8	—	1,620	—
2,3,5-Тринитротолуол	$(NO_2)_3C_6H_2CH_3$	227,1	92,5	—	1,620	—
3,4,5-Тринитротолуол	$(NO_2)_3C_6H_2CH_3$	227,1	132,0	Разлагается при 313 °С	1,620	—
2-Нитро-*м* ксилол	$NO_2C_6H_3(CH_3)_2$	151,1	13	225	1,112 (16 °С)	—
4-Нитро-*м* ксилол	$NO_2C_6H_3(CH_3)_2$	151,1	2	244	1,135 (15 °С)	—
5-Нитро-*м* ксилол	$NO_2C_6H_3(CH_3)_2$	151,1	74	273	—	—
2-Нитро-*п* ксилол	$NO_2C_6H_3(CH_3)_2$	151,1	—	239	1,132	—
3-Нитро-*о* ксилол	$NO_2C_6H_3(CH_3)_2$	151,1	15	240	—	—
4-Нитро-*о* ксилол	$NO_2C_6H_3(CH_3)_2$	151,1	30	259	—	—
2-Нитроэтилбензол	$NO_2C_6H_4C_2H_5$	151,1	−23	228	1,126	—
3-Нитроэтилбензол	$NO_2C_6H_4C_2H_5$	151,1	−32	245	1,124	—
м-Нитроэтилбензол	$NO_2C_6H_4C_2H_5$	151,1	−37	246	—	—
2,4-Динитро-*м*-ксилол	$(NO_2)_2C_6H_2(CH_3)_2$	196,1	83—4	—	—	—
2,5-Динитро *м* ксилол	$(NO_2)_2C_6H_2(CH_3)_2$	196,1	101	—	—	—
4,6-Динитро-*м*-ксилол	$(NO_2)_2C_6H_2(CH_3)_2$	196,1	93	—	—	—
4,5-Динитро-*м*-ксилол	$(NO_2)_2C_6H_2(CH_3)_2$	196,1	132	—	—	—
2,6-Динитро *п* ксилол	$(NO_2)_2C_6H_{21}CH_3)_2$	196,1	123,5	—	—	—

Взрывчатое вещество	Формула	Молекулярный вес	Температура, °С		Плотность, г/см³	Теплоемкость при 25 °С, ккал/(кг·°С)
			плавления	кипения при 760 мм рт. ст.		
2,3-Динитро-*п*-ксилол	$(NO_2)_2C_6H_2(CH_3)_2$	196,1	93	—	—	—
2,5-Динитро-*п*-ксилол	$(NO_2)_2C_6H_2(CH_3)_2$	196,1	148	—	—	—
3,6-Динитро-*о*-ксилол	$(NO_2)_2C_6H_2(CH_3)_2$	196,1	82	Взрывается при 13 °С	—	—
3,6-Динитро-*о*-ксилол	$(NO_2)_2C_6H_2(CH_3)_2$	196,1	56	—	—	—
3,5(3,4) Динитро *о* ксилол	$(NO_2)_2C_6H_2(CH_3)_2$	196,1	75	Взрывается при 438 °С	—	—
4,5-Динитро-*о*-ксилол	$(NO_2)_2C_6H_2(CH_3)_2$	196,1	115,6	—	—	—
2,4 Динитроэтилбензол	$(NO_2)_2C_6H_3C_2H_5$	196,1	4	—	—	—
2,4,6-Тринитро *м*-ксилол	$(NO_2)_3C_6H(CH_3)_2$	241,1	182	—	1,604 (18 °С)	—
2,4,5-Тринитро-*м*-ксилол	$(NO_2)_3C_6H(CH_3)_2$	241,1	90	—	—	—
4,5,6-Тринитро-*м* ксилол	$(NO_2)_3C_6H(CH_3)_2$	241,1	125	—	1,491	—
2,3,6-Тринитро-*п* ксилол	$(NO_2)_3C_6H(CH_3)_2$	241,1	137	Взрывается при 463 °С	1,159	—
3,4,6-Тринитро-*о* ксилол	$(NO_2)_3C_6H(CH_3)_2$	241,1	115	—	—	—
3,4,5-Тринитро-*о* ксилол	$(NO_2)_3C_6H(CH_3)_2$	241,1	72	—	—	—
2,4,5-Тринитроэтилбензол	$(NO_2)_3C_6H_2C_2H_5$	241,1	37	—	—	—
α-Нитронафталин	$C_{10}H_7NO_2$	173,1	60	304	1,223 (61 °С)	—
1,5-Динитронафталин	$C_{10}H_6(NO_2)_2$	218,1	216	Возгоняется	—	—
1,8-Динитронафталин	$C_{10}H_6(NO_2)_2$	218 1	173,5	Разлагается	—	—
1,3 Динитронафталин	$C_{10}H_6(NO_2)_2$	218,1	144	Возгоняется	—	—
1,3,8 Тринитронафталин	$C_{10}H_5(NO_2)_3$	263,1	218	—	—	—
1,4,5-Тринитронафталин	$C_{10}H_5(NO_2)_3$	263,1	148	—	—	—
1,2,5-Тринитронафталин	$C_{10}H_5(NO_2)_3$	263,1	112	—	—	—
1,3,6,8 Тетранитронафталин	$C_{10}H_4(NO_2)_4$	308,1	202	—	—	—
1,2,5,8-Тетранитронафталин	$C_{10}H_4(NO_2)_4$	308,1	270 °С	Разлагается без плавления		
1,3,5,8-Тетранитронафталин	$C_{10}H_4(NO_2)_4$	308,1	194	—	—	—
1,4,5,8-Тетранитронафталин	$C_{10}H_4(NO_2)_4$	308,1	300 °С	Разлагается без плавления		
о-Нитрохлорбензол	$NO_2C_6H_4Cl$	157,5	32,5	245	—	—
м-Нитрохлорбензол	$NO_2C_6H_4Cl$	157,5	46,0	235	—	—
п Нитрохлорбензол	$NO_2C_6H_4Cl$	157,5	83	242	—	—
2,4 Динитрохлорбензол	$(NO_2)_2C_6H_4Cl$	202,5	53,4	—	—	—
2,6-Динитрохлорбензол	$(NO_2)_2C_6H_4Cl$	202,5	43,2	—	—	—
3,5-Динитрохлорбензол	$(NO_2)_2C_6H_4Cl$	202,5	27,0	—	—	—

Взрывчатое вещество	Формула	Молекулярный вес	Температура, °С: плавления	Температура, °С: кипения при 760 мм рт. ст.	Плотность, г/см³	Теплоемкость при 25° С, ккал/(кг·°С)
о-Нитрофенол	$NO_2C_6H_4OH$	130,1	45	214,5	1,295 (45 °С)	—
м-Нитрофенол	$NO_2C_6H_4OH$	130,1	96	194 (70 мм)	1,485	—
п-Нитрофенол	$NO_2C_6H_4OH$	139,1	113,4	Возгоняется	1,48	—
2,4-Динитрофенол	$(NO_2)_2C_6H_3OH$	184,1	112,5	То же	1,683	—
2,6-Динитрофеиол	$(NO_2)_2C_6H_3OH$	184,1	62,5	—	—	—
2,4,6-Тринитрофенол	$(NO_2)_3C_6H_2OH$	229	122,5	—	1,763	0,234 (0 °С)
Тетрил	$(NO_2)_3C_6H_2NCH_3NO_2$	282	129,4	—	1,73	0,217
Пикрат аммония	$(NO_2)_3C_6H_2ONH_4$	232	265—270	—	1,717	—
Гексил	$(NO_2)_3C_6H_2C_6H_2)NO_2)_3$	439	243—244	—	1,653	—
Гексоген	$(CH_2NNO_2)_3$	222	204,1	—	1,816	0,30
Октоген	$(CH_2NNO_2)_4$	296	276—277	—	1,87	—
Нитрогликоль	$NO_2OCH_2CH_2ONO_2$	152,0	−22,8	—	1,489	—
Нитроглицерин	$NO_2OCH_2CH(ONO_2)CH_2ONO_2$	227,1	13,2 (2,0)	Взрывается при 270 °С	1,596	—
Диэтиленгликольдинитрат	$NO_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2ONO_2$	196	— (−10,9)	—	1,385	—
Тэн	$C(CH_2ONO_2)_4$	316	141,3	—	1,77	0,4
Дипентаэритритгексанитрат	$(CH_2ONO_2)_3CCH_2OCH_2C(CH_2ONO_2)_3$	512	73,6	—	1,630 (15 °С)	—

Приложение 20

Характеристика основных бризантных взрывчатых веществ

Взрывчатое вещество	Температура, °С: плавления	Температура, °С: вспышки	Теплота взрыва, ккал/кг	Плотность, г/см³	Скорость детонации, м/с	Работоспособность по Трауцлю, мл
Тротил	82	290	1000	1,6	7000	285
Тринитрофеиол . . .	122,5	310	1050	1,6	7200	310
Тетрил	131	190	1100	1,6	7500	340
Тэн	141	215	1400	1,7	8350	490
Гексоген	204	230	1300	1,7	8400	470

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Азотная кислота 47, 52, 133—135, 669
Алифатические нитросоединения 372—414
Аммиачная селитра 12
Аммониты 12
Анизол 675
Анилин 464, 466, 675, 678
Ацетилнитрат 75, 76, 85

Бензонлнитрат 84, 85
Бензол 12, 27, 245, 246, 313, 340, 675, 678
N,N'-Бис(β, β, β трииитроэтил)мочевина 495—497
Бромбензол 311

Взрывчатые вещества (ВВ)
  история производства 7—10
  классификация 10—13
  определение 5
  применение 5 6, 12, 13

Гейлент см. Этилен N,N'-диинтрамин
Гексаметилентетрамин см. Уротропин
Гексанитробензол 261, 262
Гексанитродифенил 274, 275
Гексанитродифениламин(гексил) 9, 10, 360, 463—467, 678. 681
Гексанитродифенилстильбен 277, 278
Гексанитродифенилсульфид 10, 276, 360
Гексанитродифенилсульфон 276, 277
Гексанитроэтан 85, 372
Гексил см. Гексанитродифениламин
Гексоген (циклотриметилентриинтрамин)
  получение 500—520, 537—542, 557—568, 570, 577
  применение 8, 9, 10, 11, 500, 501, 526
  свойства 85, 250, 520—527, 654, 600, 672, 677, 681
Гиперконъюгация 30
Глицерин 12, 13, 588, 592—595, 603, 607, 610, 611, 614, 675, 678
Глицериндинитрат 596, 597
Глицериимононитрат 595, 596
Глицеринтринитрат (нитроглицерин)
  получение 7, 11, 591—597, 602—619
  применение 582, 602, 649
  свойства 7, 86, 250, 584, 597—602, 677, 681
Гуанидин 12, 483
Гуанидинднинитрат 489

Денитрационная колонна 147, 148
Денитрация отработанных кислот см Отработанные кислоты
Диазотирование 88
Диамино 2,2', 4,4', 6,6'-гексанитрофенил 462, 463
Диамино-2,4,6 трииитробензол (тринитрофенилендиамин) 10, 459—461
Диглицеринтетранитрат 619, 620
Диметиланилин 12, 432, 434—437 675
Дина см. Диэтанолнитраминдинитрат
Динамиты 12, 591 599 619, 621
Диинтрат уротропина 503—505
Динитроанизолы 358—360, 675
Динитробензолы 9, 27, 29, 35, 245, 246, 248—253, 258, 259, 265—268, 271, 272, 285 303, 322, 634, 667, 672, 673, 677, 679
Динитродихлорбензол 323—325
Диинтрозопентаметилентетрамин 502, 574—576
Динитрокрезолы 368, 369
Динитроксилолы 33, 282, 283, 679
Динитрометан 396, 397
Динитронафталины
  получение 250, 300, 306—309
  применение 293, 301, 302, 344
  свойства 250, 301, 303, 667, 673, 678, 680
Динитропарафины 375
Динитропентаметилентетрамин 510—512, 556, 559—560, 563—566
Динитротолуолы 28 30, 32, 158—165 193—203, 285, 600, 634, 667—669, 675, 679
Динитрофенетол 358, 361
Динитрофенол 28, 336—338, 344, 668, 681
Динитрофторбензол 326—328
Динитрохлорбензол 24, 27, 28, 270, 275, 311, 314—319, 327, 354—356, 358, 360, 361, 440, 441, 461, 466, 667, 680
Динитроэтаны 408, 409, 677
Динитроэтилбензол 680
Динитроэтиленмочевина 481, 482
Дипентаэритрит 629
Дипентаэритритгексанитрат 635, 678, 681
Дитетрил см Тринитро 1,3-бис(метилнитраминбензол
Диэтанолнитраминдинитрат(дина) 493—495, 677
Диэтиленгликоль 624—626, 675
Диэтиленгликольдинитрат (дигликольдинитрат) 584, 621, 624—627, 677, 681

Заместители
  влияние на скорость нитрования 94, 96, 97, 99, 100, 101, 104
  второго рода 95, 96, 100
  ориентация 94, 95, 96, 100, 102, 103, 423, 424
  первого рода 95, 96
Замещение (в ароматических соединениях)
  на нитрогруппу 88, 89, 330
  нуклеофильное 27, 98, 320, 326
  при нитровании 94—105, 363
  соотношение изомеров 95, 98, 99, 104
  электрофильное 27, 100, 423, 586

Изопропилбензол(кумол) 324

Катализаторы
  нитрования 330
  хлорирования 311, 312
Катион нитрония см Нитроний ион
Кислотные смеси
  приготовление 144—146
  расчет 14, 140—144
  характеристика 130—136, 138—140
  хранение 136—138

Кислотооборот 119, 120
Коллоксилин 592, 652, 658
Контроль производства 7, 129—138
Концентрирование кислот 149 150
Крезолы 12, 340, 366—369
Ксилил см. Тринитроксилол
Кислоты 12, 112 279—281, 675 678

Маннитгексанитрат (нитроманнит) 634, 646—648, 677
Меламина нитропроизводные 579—581
Метиламин 440—442, 450, 451
Метиланилин (монометиланилин) 439, 440
Метилэтилдинитрамин 478 479
Метилнитрамин 478
Метилнитрат 644 645
Мононитродиметиланилин 133
Мононитродихлорбензол 323
Мононитропарафины 375
Монохлоргидридинитрат 619 620

Нафталин 12, 285, 293—295, 322, 337, 340, 673, 676 678
Нитрат гуанидина 488 489 676
Нитраторы 122—124, 126—129
Нитраты
крахмала 685—660
мочевины 489 491, 492, 676
сахаров 648, 649
спиртов 7, 582—589
уротропина 503
целлюлозы 582, 619—658
Нитроанизол 523
Нитробензол 27, 29, 35, 63, 64 247, 248, 262—265 267, 275 600, 667, 672, 673, 678
Нитробутан 374
Нитрование
азотистой кислотой 86
азотной кислотой 52—61 73 74, 386—388
влияние температуры 106—108
в присутствии органических растворителей 76, 77
в присутствии уксусной кислоты и уксусного ангидрида 74—76, 470—473
катализаторы 77—79 425, 472
кинетика 61—69, 86 114 115 200, 201
контроль процесса 108
мягкими нитрующими средствами 84—86
окислами азота 81—84 383—386
окислительное 78, 89, 330, 333
органическими нитратами 84, 474
парофазное 386—390
побочные процессы 107—112
серно азотными кислотными смесями 52—58
солями азотной кислоты 80 81
с отгонкой воды 79 80
сульфокислот феола 318—351
Нитрогексан 374
Нитроглицерин см. Глицеринтринитрат
Нитрогруппа 15—18 22—30, 38, 98, 424
Нитрогуанидин 8 85 484—491 676
Нитрозил катион 58, 59, 82 84 168
Нитрозилсерная кислота 83, 110 111, 147 148, 300
Нитроизобутилглицерин 645 676
Нитроизобутилглицеринтринитрат 645, 646 677
Нитрокислоты 413 414
Нитроксилол 280—283, 679
Нитролиз 473, 505—520
Нитроманнит см Маннитгексанитрат
Нитрометан 371 376 378, 394—396 676
Нитромочевина 491, 492 676
Нитронафталин (мононитронафталин) 295—298, 300, 303, 306—309, 673, 680
Нитроний ион (катион нитрония) 49 50—53 58, 60—64 67, 75, 81, 84, 87 104 423, 507 586
Нитропарафины 382—394
Нитропентан 374
Нитропроизводные
аминов 420—422
оксамида 492 493, 677
стильбена 30, 31
Нитропропан 374, 377
Нитросерная кислота 47, 108
Нитросоединения
алифатические 372 сл
ароматические 19 сл
общая характеристика 15—18
Нитроспирты 409—413
м Нитротетрил см Тетранитрофенилметилнитрамин
Нитротолуолы (мононитротолуолы) 30 155—160, 186—195 523 667, 669, 679
Нитрофенолы (мононитрофенолы) 35, 109 330 331, 335 336, 668, 681
Нитроформ см Тринитрометан
Нитрофторбензол 326—328
Нитрохлорбензол (хлорнитробензол) 106 275 312—314, 316—318, 680
Нитроэтан 374
Нитроэтилбензол 281, 282, 679

Окисление
аминов 391 392
при нитровании 108
Окислы азота 81—84, 108—111, 150—151, 383
Окисликвиты 12
Октоген (циклотетраметилентетранитрамин) 10, 11 470, 510 545—571, 681
Олеум 133 135—138
Отработанные кислоты 133, 146—149, 353, 627

Пентанитрофеиолы 331
Пентаэритрит 12 628—630 636, 637, 642, 643 676
Пентаэритриттетранитрат (тэн) 8, 9, 250 523, 582 600 628—644, 677, 681
Пикрамид см Тринитроанилин
Пикрат аммония 342 343, 677, 681
Пикраты 341—343
Пикрилхлорид см Тринитрохлорбензол
Пикриновая кислота см Тринитрофенол
Пироксилин 7, 582, 649, 652
Полинитропарафины
вицинальные 373
геминальные 373, 374, 378
Псевдоинитролы 379

Реакция
Анри 380, 381, 410, 411
Бородина 414
Зандмейера 88
Коновалова 382, 383
Манниха 380—382 474
Мейера 376, 382, 390 391
Михаэля 380, 410, 413
Нефа 377
Гер Меера 392
Ульмана 272 275, 462, 483
Фриделя — Крафтса 18
Шехтера — Каплана 392
Шмидта 414 427
Резорцин 12, 340 361, 363, 364

Свет влияние
на нитросоединения 32
на тротил 176, 177

Серная кислота 133, 135, 136, 142—144, 668
Стильбен 30
Стифниновая кислота см Тринитрорезорцин
Стоки ные воды, обезвреживание 233—236, 353 354
Сульфирование 345—348, 351
Сульфокислоты 345—351
Сульфоны 347

Тетранитроанилин 457—459, 677
Тетранитробензол 259—261
Тетранитрометан
получение 182—184, 372, 399, 400, 403—408
применение 403
свойства 85, 86, 225, 331, 400—407
Тетранитронафталин 304, 305, 673, 678 680
Тетранитротолуолы 185, 186
Тетранитрофенил-*N*-метилнитрамин (*м*-нитро тетрил) 438, 452—454
Тетранитрофенолы 331
Тетрил (2,4,6-тринитрофенил *N* метилнитрамин)
получение 9, 431—442, 445—452
применение 7 9, 11, 431 445
свойства 250, 285, 442—445, 523, 526, 600, 634, 677, 681
Техника безопасности в производстве ВВ 6 гексогена 540—542
нитроглицерина 618, 619
тетрила 451, 452
тротила 236—239
тэна 643, 644
Технологическое оформление процессов получения ВВ 6, 115—122
Толуол 110—112, 152—154, 186—193 202, 203—205, 207, 209, 212—215, 220—224, 230, 236, 676, 678
Триамино-2,4,6 тринитробензол 461, 462
Тринитроанизол 358—361, 677
Тринитроанилин (пикрамид) 285, 359, 457, 677
Тринитробензол
получение 268—272
свойства 30, 35, 37, 38, 250, 253—259, 285, 523, 667, 677, 679
Тринитро 1,3-бис(метилнитрамин)бензол (дитетрил) 455
Тринитрокрезолы 250, 285, 344, 366—369, 677
Тринитроксилолы (ксилил)
получение 278, 283, 287—292
применение 278, 279
свойства 33, 250 284—287, 667, 674, 677, 679, 680
Тринитромасляная кислота 413
Тринитромезитилен 678
Тринитрометан (нитроформ) 13, 372, 374, 397—403, 496
Тринитро 3 метилфенилметилнитрамин (метилтетрил) 454
Тринитронафталин
получение 302, 304
применение 304
свойства 298, 302—304, 667, 673, 678, 680
Тринитрорезорцин (стифниновая кислота) 285, 331, 361—365 460, 677
Тринитротолуол (тротил)
получение 152, 153 163—165, 195—236, 332
применение 7, 8, 152, 153, 182, 332
Тринитротолуол (тротил)
свойства 19, 30—32, 165—185, 232, 233, 250, 285, 523, 570, 578, 600, 634, 667, 668 669, 670—672, 677, 679, 681
2 4,6 Тринитро-1,3,5-трис(метилнитрамино)бензол(тритетрил) 455, 456
Тринитрофенетол 358, 361
Тринитрофенилендиамин см Диамино 2,4 6-тринитробензол
Тринитрофенилнитрамин см. Тетрил
Тринитрофенилэтилнитрамин (этилтетрил) 56
Тринитрофенол (пикриновая кислота)
получение из бензола 333, 354—358
получение из фенола 332, 334—354
применение 7, 9, 319, 320, 332, 343
свойства 260, 285, 298, 331, 338—343, 366, 523, 668, 677, 681
Тринитрофлороглюцин 262, 327
Тринитрофторбензол 326, 327
Тринитрохлорбензол(пикрилхлорид) 270, 271, 275, 276, 285, 319—327, 677
Тринитроэтилбензол 283, 284, 867 677, 680
Тринитроэтиловый спирт 395, 496
Трифтординитробензол 326
Тринитрохлорнитробензол 325, 462
Триэтиленгликольдинитрат 584
Тротил см. Тринитротолуол
Тэн см Пентаэритриттетранитрат

Уротропин(гексаметилентетрамин) 501—503 513—520, 554—556, 559—568, 574—579

Фактор интрующей активности 139—143
Фенол 12, 19
нитрование 86, 109, 330, 334, 335, 344—351
получение 330, 333
свойства 333, 334, 353, 676, 678
сульфирование 330, 345—348
Фторбензол 311, 326

Хлорбензол 29, 311—313, 440, 678
Хлористый нитрил 84
Хлорпикрил 341

Целлюлоза 12, 649, 650, 653—656
Циклотетраметилентетранитрамин см Октоген
Циклотриметилентринитрамин см Гексоген
Циклотриметилентринитрозамин 502, 520, 575—579, 677

Эдна см. Этилен-*N*,*N*'-динитрамин
Этилбензол 279—281, 678
Этиленгликоль(гликоль) 12, 621, 676, 678
Этиленгликольдинитрат (гликольдинитрат, нитроглинколь, динитроглюколь) 581, 600, 621—624, 677, 681
Этилен *N*,*N*'-динитрамин (эдна гейлеит) 479—483, 677
Этилнитрат 84
Эффект
индукционный 17, 26, 29, 95, 97, 98, 311
сопряжения 17, 26 95, 96, 96
таутомерный 17, 373
электромерный 96

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 3
Введение 5
Возникновение и развитие промышленности взрывчатых веществ . 7
Классификация бризантных взрывчатых веществ 10
Литература 13

ЧАСТЬ I

НИТРОСОЕДИНЕНИЯ (C — NO_2)

Глава 1 **Общая характеристика нитросоединений** 15
Литература 18

Глава 2. **Общая характеристика нитросоединений ароматического ряда** . . 19
Строение 20
Свойства 22
Литература 40

Глава 3. **Теоретические основы нитрования ароматических соединений** . . . 45

Механизм и кинетика нитрования 45
Строение азотной кислоты 47
Механизм нитрования концентрированной азотной кислотой . . . 52
Механизм нитрования разбавленной азотной кислотой 58
Кинетика нитрования 61
Литература 69
Способы введения нитрогрупп 73
Нитрование азотной кислотой 73
Нитрование азотной кислотой в присутствии уксусной кислоты и уксусного ангидрида 74
Нитрование азотной кислотой в присутствии органических растворителей 76
Нитрование азотной кислотой в присутствии катализаторов . . . 77
Нитрование азотной кислотой с отгонкой воды 79
Нитрование солями азотной кислоты 80
Нитрование окислами азота 81
Нитрование мягкими нитрующими средствами 84
Использование для нитрования азотистой кислоты 86
Другие методы введения нитрогруппы 88
Литература 90
Влияние заместителей на ориентацию нитрогруппы и скорость реакции нитрования 94
Литература 105
Влияние температуры на скорость реакции нитрования 106
Побочные процессы, сопровождающие нитрование 107
Литература 112

Глава 4. **Технологическое оформление процесса нитрования ароматических соединений** 113

Влияние различных факторов на процесс 115
Порядок слива компонентов 115
Стадийность процесса 117
Кислотооборот 119
Цикличность процесса 121
Аппаратура 122
Нитраторы 122
Аппараты для отделения нитропродуктов от отработанных кислот 124
Схемы и конструкции отдельных установок 125
Контроль процесса нитрования 129
Литература 132

Глава 5 **Кислотное хозяйство** 133

Общая характеристика кислот, применяемых для нитрования . . . 133
Транспортировка и хранение кислот 136
Характеристика нитрующей активности кислотных смесей . . . 138
Расход кислот для нитрования 140
Расчет кислотных смесей 143
Приготовление кислотных смесей 144
Переработка отработанных кислот 146
Денитрация отработанных кислот 146
Концентрирование денитрованных кислот 149
Поглощение окислов азота 150
Литература 151

Глава 6. **Химия и технология производства основных нитросоединений ароматического ряда** 152

Тринитротолуол и другие нитропроизводные толуола 152
Химия процессов получения, свойства и области применения тротила и полупродуктов его синтеза 153
Закономерности процесса нитрования и факторы, влияющие на технологическое оформление процесса . . . 186
Технология производства тротила 203
Литература 239
Динитробензол и другие нитропроизводные бензола 245
Химия процессов получения, свойства и области применения нитропроизводных бензола 246
Технология производства нитросоединений бензола 262
Литература 272
Нитропроизводные, включающие два бензольных кольца 274
Литература 278
Тринитроксилол и другие нитропроизводные ксилола . . 278
Химия процессов получения, свойства и области применения нитропроизводных ксилола 279
Технология производства тринитроксилола 287
Литература 292
Динитронафталин и другие нитропроизводные нафталина . . 293
Химия процессов получения, свойства и области применения нитропроизводных нафталина 293
Технология производства нитронафталинов 306
Литература 309
Нитропроизводные галогенбензолов 310
Химия процессов получения, свойства и области применения нитропроизводных хлорбензола 311
Технология производства динитрохлорбензола 317
Нитропроизводные полихлорбензола 323

Нитропроизводные фторбензола 326
Литература 328
Тринитрофенол и другие нитропроизводные фенолов . . 330
Химия процессов получения, свойства и области применения нитропроизводных фенола 333
Технология производства тринитрофенола 344
Литература 369

Глава 7. Алифатические нитросоединения 372

Общая характеристика 372
Строение нитропарафинов 372
Свойства нитропарафинов 374
Получение нитропарафинов 382
Жидкофазное нитрование алифатических углеводородов . . . 382
Парофазное нитрование алифатических углеводородов 386
Косвенные методы получения нитропарафинов 390
Основные представители 394
Нитрометан 394
Динитрометан 396
Тринитрометан 397
Тетранитрометан 403
1,2-Динитроэтан 408
1,1-Динитроэтан 408
Нитроспирты 409
Нитрокислоты и их эфиры 413
Литература 414

ЧАСТЬ II

НИТРОПРОИЗВОДНЫЕ АМИНОВ (N—NO₂)

Глава 8 Общая характеристика нитропроизводных аминов 420

Литература 422

Глава 9. Нитропроизводные ароматических аминов 423

Литература 429

Глава 10. Химия и технология основных нитропроизводных ароматических аминов 431

Тетрил 431
Химия процессов получения, свойства и области применения . 431
Технология производства 445
Аналоги тетрила 452
Нитропроизводные аминобензолов 457
Гексанитродифениламин 463
Литература 467

Глава 11. Нитропроизводные алифатических и гетероциклических аминов 470

Литература 476

Глава 12. Химия и технология нитропроизводных алифатических аминов 478

Нитропроизводные метил- и метиленаминов 478
Метилнитрамин 478
Метилендинитрамин 478
Этилен-*N*,*N*′-динитрамин 479
Нитрогуанидин 483
Нитромочевина 491
N-Нитропроизводные оксамида 492
Диэтаноланитраминдинитрат 493
N,*N*′-Бис(β,β,β-тринитроэтил)мочевина 495

Литература 497

Глава 13. Химия и технология нитропроизводных гетероциклических аминов 500

Гексоген 500
Химия процессов получения, свойства и применение 501
Технология производства 527
Литература 542
Октоген 545
Химия процессов получения и свойства 546
Механизм образования октогена и гексогена из уротропина . . 559
Технология производства 566
Требования к качеству октогена и его применение 569
Литература 571
Циклические нитрозамины и другие гетероциклические нитрамины 574
Динитрозопентаметилентетрамин 574
Циклотриметилентринитрозамин 576
Нитропроизводные меламина 578
Литература 581

ЧАСТЬ III

НИТРАТЫ СПИРТОВ ($O—NO_2$)

Глава 14. Общая характеристика нитратов спиртов 582

Литература 589

Глава 15. Химия и технология нитратов спиртов 591

Глицеринтринитрат 591
Химия процессов получения, свойства и применение 592
Технология производства 602
Другие взрывчатые эфиры глицерина 619
Монохлоргидриндинитрат 619
Диглицеринтетранитрат 620
Этиленгликольдинитрат и диэтиленгликольдинитрат 621
Этиленгликольдинитрат 621
Диэтиленгликольдинитрат 624
Пентаэритриттетранитрат 628
Химия процессов получения, свойства и применение . . . 629
Технология производства 636
Азотнокислые эфиры прочих спиртов 644
Метилнитрат 644
Нитроизобутилглицеринтринитрат 645
Маннитгексанитрат 646
Нитраты смеси сахара и глицерина 648
Нитраты целлюлозы 649
Химия процессов получения, свойства и применение 649
Технология производства 653
Нитраты крахмала 658
Литература 661
Приложения 667
Предметный указатель 682

ЕВГЕНИЯ ЮЛИАНОВНА ОРЛОВА

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ БРИЗАНТНЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ